

DRITTER ABSCHNITT.

ANORGANISCHE CHEMIE.

VON

C. ENGLER IN KARLSRUHE UND LOTHAR WÖHLER IN DARMSTADT.

Allgemeiner Teil.

Chemische Verbindung; Gemenge; Lösung. Alles Stoffliche besteht aus chemischen Verbindungen, ihren einfachsten Bestandteilen, den Elementen, und aus Gemengen dieser beiden Stoffklassen. Ein Gemenge ist nicht homogen, in ihm sind die einzelnen Bestandteile durch ihre physikalischen Eigenschaften — Farbe, Glanz, Härte, spez. Gewicht, Kristallform, Magnetisierbarkeit, Dampfdruck usw. — als solche noch erkennbar, in einer Verbindung nicht mehr, sie ist durchaus homogen.

Alles Stoffliche enthält chemische Energie, dank deren sich die Verwandtschaft der Stoffe zueinander äußert, und die sich bei chemischer Umwandlung in einfachere oder kompliziertere Stoffe offenbart, d. h. sich ändert. Die physikalischen Eigenschaften eines Stoffes sind Funktionen des Energieinhalts.

Wird die feine Verteilung der Bestandteile in einem Stoffgemenge besonders groß, so fällt für den sonst nur verschwindend kleinen Betrag der Oberflächenenergie der Zuwachs an Oberfläche ins Gewicht, und damit ändern sich also mehr oder weniger die physikalischen Eigenschaften der Stoffe auch im Gemenge. Dies ist besonders zutreffend für die kolloiden Lösungen oder Sole, welche ungewöhnlich feine Suspensionen der Stoffe in einem Lösungsmittel darstellen. Ein durchsichtiges klares Sol von rotem Gold oder braunem Platin kann man beispielsweise herstellen durch Zerstäuben von Metall zwischen den Elektroden des Lichtbogens unter Wasser. Ihre auffallende Farbenverschiedenheit von kompaktem Metall ist nur durch die Verteilung bewirkt. Weiß man doch, daß schon durch starkes Verreiben im Mörser die braunviolette Malerfarbe „Caput mortuum“ zu rotgelbem Eisenoxyd wird, rotes Quecksilberoxyd sich beim Verreiben in gelbes verwandelt. Zudem lassen die Metallteilchen der genannten Hydrosole sich auch leicht als solche bei starker Beleuchtung erkennen durch die seitliche Ablenkung eines intensiven Lichtbündels: das sogenannte Tyndallphänomen.

Ein Schritt weiter in der Verteilung führt zu den wahren Lösungen. Auch in ihnen liegt nur eine sehr weitgehende Verteilung eines Stoffes im Lösungsmittel vor, es ist in letzter Linie ebenfalls ein inhomogenes System, wie man daran erkennen kann, daß sich nach Versuchen von Lobry de Bruyn

z. B. aus einer ungesättigten Glaubersalzlösung durch starke Zentrifugalwirkung ein großer Teil des Salzes als feste kristallisierte Substanz ausschleudern läßt, so daß sich der Unterschied im spez. Gewicht im Vergleich zum Lösungsmittel auch in der anscheinend homogenen Lösung betätigt. Durch diese besonders weitgehende Verteilung aber, oft allerdings auch zugleich durch eine Anlagerung von Lösungsmittel, werden die physikalischen Eigenschaften der gelösten Stoffe sehr stark verändert, wie die Farbe, das spez. Gewicht, der Dampfdruck usw. zeigen. Sie unterscheiden sich von einer chemischen Verbindung mit dem Lösungsmittel dann nur noch durch den Mangel eines konstanten Gewichtsverhältnisses zwischen den reagierenden Atomen beider oder richtiger der Summe ihrer Atome, wie sie die Molekeln einer chemischen Verbindung der reagierenden Stoffe darstellen. Man nennt dies sprunghaft sich ändernde atomare Verhältnis der einwirkenden Reagenzien, wie es in einer chemischen Verbindung vorliegt, stöchiometrisch. So vereinigt sich von wasserfreiem Glaubersalz ein Molekulargewicht in Grammen (1 Mol), d. s. 142 g, mit 10 Mol Wasser, d. s. $10 \times 18 \text{ g} = 180 \text{ g}$, zu homogenen monoklinen Kristallen einer chemischen Verbindung und ebenso mit 7 Mol Wasser, d. s. 126 g, zu homogenen Kristallen eines anderen Stoffes, nicht aber z. B. mit 8 oder 9 Mol, d. s. 144 g bzw. 162 g, oder gar einem beliebigen andern Wert zwischen 0 und 180 g, während eine Lösung innerhalb der Sättigungsgrenze in allen Verhältnissen ein homogenes System bildet. Nur in einer chemischen Verbindung sind also die Bestandteile stets in konstantem atomistischem Verhältnis oder einfachen Multiplen desselben vorhanden gemäß dem Daltonschen Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen (vergl. II. Abschnitt).

Konst.
Proportion.

Element; Atom- und Molekulargewicht. Infolge Zerlegung einer chemischen Verbindung, z. B. beim Hindurchleiten eines elektrischen Stromes durch geschmolzenes Kochsalz, erhält man an den beiden Elektroden die einfacheren Bestandteile, das Natriummetall kathodisch (am negativen Pole), das Chlorgas anodisch (am positiven Pole). Man bezeichnet eine Zerlegung in einfachere Stoffe als Analyse, worunter man jetzt freilich auch jede chemische Verwandlung von Substanzen in andere zwecks Erkennung und Bestimmung ihrer Zusammensetzung versteht. Durch Überleiten von Chlor über Natrium läßt sich umgekehrt wieder Kochsalz gewinnen, das ist also ein Aufbau, eine Synthese, der chemischen Verbindung, wobei die Komponenten in stöchiometrischem, d. h. atomarem Gewichtsverhältnis sich verbinden. Chlorgas und Natriummetall aber lassen sich analytisch in keiner Weise in einfachere Stoffe zerlegen; es sind daher Elemente. Es gibt mehr als 80 solcher Elemente. Ihr relatives Atomgewicht ist die relative kleinste Gewichtsmenge, die mit anderen Elementen zu einer Verbindung zusammentritt. Die Summe der Atomgewichte gibt das relative Molekulargewicht. Das relative Molekulargewicht aber ist die Menge, welche nach der Avogadroschen Hypothese in Dampfform bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur das gleiche

Volumen einnimmt, wie zwei Gewichtsteile Wasserstoff, d. h. in Grammen bei Normalbedingungen (0° C und 760 mm Druck) 22,4 Liter, das Grammolekulare Volumen aller gasförmigen Stoffe (vergl. auch Abschnitt II).

Die kleinsten im freien Zustande diskret existenzfähigen Teilchen, die Molekeln oder Moleküle bestehen beim Wasserstoff und anderen Elementen, wie sich beweisen läßt, aus mehreren Atomen, wobei für Wasserstoff die einfachste Annahme der Zweiatomigkeit gemacht wird, so daß bei der weiteren Übereinkunft, das relative Gewicht des Wasserstoffatoms als Grundlage = 1* zu setzen, das des Wasserstoffmoleküls = 2 wird.

Man bezeichnet die Elemente mit den Anfangsbuchstaben ihres griechischen oder lateinischen Namens und verknüpft zugleich mit der Bedeutung dieses Symbols die Menge ihres relativen Atomgewichts. Die Molekeln ihrer chemischen Verbindungen aber werden ausgedrückt durch Aneinanderreihung der Atomsymbole mit ihrer jeweiligen Anzahl in der Verbindung als Index (vgl. Abschnitt II, Seite 39).

Ag	Silber	107,88	Ge	Germanium	72,5
Al	Aluminium	27,1	H	Wasserstoff	1,008
Ar	Argon	39,88	He	Helium	3,99
As	Arsen	74,96	Hg	Quecksilber	200,6
Au	Gold	197,2	In	Indium	114,8
B	Bor	11,0	Ir	Iridium	193,1
Ba	Baryum	137,37	J	Jod	126,92
Be	Beryllium	9,1	K	Kalium	39,10
Bi	Wismut	208,0	Kr	Krypton	82,9
Br	Brom	79,92	La	Lanthan	139,0
C	Kohlenstoff	12,00	Li	Lithium	6,94
Ca	Calcium	40,07	Mg	Magnesium	24,32
Cd	Cadmium	112,40	Mn	Mangan	54,93
Ce	Cerium	140,25	Mo	Molybdän	96,0
Cl	Chlor	35,46	N	Stickstoff	14,01
Co	Kobalt	58,97	Na	Natrium	23,00
Cp	Cassiopeium	174,0	Nb	Niob	93,5
Cr	Chrom	52,0	Nd	Neodym	144,3
Cs	Caesium	132,81	Ne	Neon	20,2
Cu	Kupfer	63,57	Ni	Nickel	58,68
Dy	Dysprosium	162,5	Nt	Niton	222
Er	Erbium	167,7	O	Sauerstoff	16,000
Eu	Europium	152,0	Os	Osmium	190,9
F	Fluor	19,0	P	Phosphor	31,04
Fe	Eisen	55,84	Pb	Blei	207,10
Ga	Gallium	69,9	Pd	Palladium	106,7
Gd	Gadolinium	157,3	Pr	Praseodym	140,6

* Mit der modernen Korrektur setzt man es = 1,008, damit Sauerstoff, dessen Verbindungen für die Atomgewichtsbestimmungen zumeist benutzt werden, die ganzzahlige Grundlage wird, nämlich 16,000.

Pt	Platin	195,2	Te	Tellur	127,5
Ra	Radium	226,4	Th	Thor	232,4
Rb	Rubidium	85,45	Ti	Titan	48,1
Rh	Rhodium	102,9	Tl	Thallium	204,0
Ru	Ruthenium	101,7	Tu	Thulium	168,5
S	Schwefel	32,07	U	Uran	238,5
Sa	Samarium	150,4	V	Vanadium	51,0
Sb	Antimon	120,2	W	Wolfram	184,0
Sc	Scandium	44,1	X	Xenon	130,2
Se	Selen	79,2	Y	Yttrium	89,0
Si	Silicium	28,3	Yb	Ytterbium	172,0
Sn	Zinn	119,0		(Aldebaranium)	
Sr	Strontium	87,63	Zn	Zink	65,37
Ta	Tantal	181,5	Zr	Zirkon	90,6
Tb	Terbium	159,2			

Die Elemente, nach steigendem Atomgewicht in 9 horizontalen Reihen oder Perioden geordnet, bilden das periodische System, aus dessen vertikalen 9 Gruppen dann zugleich ihre Zusammengehörigkeit nach den physikalischen oder Zustandseigenschaften und den chemischen oder Verwandtschaftseigenschaften hervorgeht.

Periodisches System der Elemente von Lothar Meyer und Mendelejeff.

Gruppe:	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Reihe		H							
1	He	Li	Be	B	C	N	O	F	erste kleine Periode
2	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	zweite kleine Periode
3	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
4		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	erste große Periode
5	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru Rh Pd
6		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	zweite große Periode
7	X	Cs	Ba	La	Ce usw.*	Ta	W		Os Ir Pt
8		Au	Hg	Tl	Pb	Bi			dritte große Periode
9	Niton		Ra		Th		U		unvollständige vierte Periode.

* Elemente der seltenen Erden: Sa Eu Gd Dy Tb Pr Nd Er Tu Yb Cp.

Die beiden ersten Reihen mit je 8 Elementen werden als kleine Perioden bezeichnet. Die 3. Reihe bildet mit der 4., und analog die 5. mit der 6., wie auch die 7. mit der 8. Reihe je eine große Periode. Den Beschluß bildet eine unvollständige 4. Periode der radioaktiven Elemente, welche das größte Atomgewicht haben.

Nur in ihren 8 ersten Gliedern zeigen die großen Perioden, also in der 3., 5. und 7. Reihe, Ähnlichkeit mit den entsprechenden Elementen der kleinen Perioden. Die homologen Elemente der 4., 6. und 8. Reihe dagegen sind zwar untereinander wieder sehr ähnlich, zeigen aber wenig Gemeinsames mit jenen ersten und mit den entsprechenden Elementen der kleinen Perioden.

Den Übergang von der 3. zur 4. und ebenso von der 5. zur 6., wie von der 7. zur 8. Reihe bilden je 3 Elemente, die einander wieder homolog sind und daher in einer besonderen 8. Gruppe stehen.

Durch die starke Umrahmung auf der rechten Seite des Systems lassen sich die Elemente mit wesentlich sauren Eigenschaften eingrenzen, welche also Säuren bilden. In den einzelnen horizontalen Reihen wächst der Grad dieser Eigenschaft mit zunehmendem Atomgewicht, während er in den einzelnen Gruppen mit steigendem Atomgewicht abnimmt (Mendelejeff und Lothar Meyer, vgl. auch Abschnitt II, Seite 73).

Nach Stoney lassen sich die Elemente nach ihren Atomgewichten auch auf einer elliptischen Spirale anordnen, deren Umfang von 16 Radien in gleicher Entfernung voneinander geschnitten wird. Jeweils am Schnittpunkt der Radien mit der Kurve befinden sich die Elemente, so daß sie sich mit zunehmendem Atomgewicht vom Zentrum entfernen. In dieser Anordnung finden die Elemente der beiden Untergruppen des periodischen Systems, also z. B. die Alkalimetalle neben Kupfer, Silber und Gold der ersten Gruppe, das Baryum, Strontium und Calcium neben Zink, Cadmium und Quecksilber der zweiten Gruppe, auf einem gemeinsamen Radius Platz und stützen so die Zusammengehörigkeit dieser beiden Untergruppen zu jeweils einer Familie oder Hauptgruppe, wie sie in der Anordnung der Elemente von Lothar Meyer und Mendelejeff Ausdruck findet.

Häufigkeit der Elemente. Am Aufbau der Erdrinde einschließlich Weltmeer und Atmosphäre sind nach einer Schätzung F. W. Clarkes wesentlich nur 9 Elemente beteiligt, sämtlich mit kleinem Atomgewicht. Sie machen etwa 99% des Gewichtes der Erdrinde aus, nämlich:

1. mit 50% der Sauerstoff, der ungefähr $\frac{1}{5}$ der Atmosphäre bildet, dessen Gewichtsanteil am Wasser vor allem etwa 89% beträgt, und der weiter an allen Oxyden beteiligt ist;
2. mit 26% das Silicium, dessen kristallisierte Sauerstoffverbindung, die Kieselsäure, als Sandstein, Quarz und Bergkristall, auch als amorpher Feuerstein, in der Natur als solche oder in zusammengesetzten Mineralien, wie dem Ton, den Zeolithen, dem Feldspat und Glimmer vorkommt. Diese letzteren beiden setzen mit Quarz den Granit, Gneis und andere Gesteine zusammen.

3. Sodann folgt mit 7,5% das Aluminium, dessen Oxyd, die Tonerde, mit dem Siliciumoxyd, der Kieselsäure, den Ton bildet;
4. mit 4,1% das Eisen, das selten als Metall, häufig dagegen mit Sauerstoff als Oxyd in Form von Roteisenstein, Brauneisenstein, Magneteisenstein, oder mit Schwefel als Pyrit und im Kupferkies, auch als Karbonat usw. vorkommt und in allen Gesteinen akzessorisch vertreten ist;
5. mit 3,2% das Calcium, das in Verbindung mit Kohlensäure, als Calciumkarbonat, ganze Gebirgszüge bildet unter dem Namen Kreide, Kalkstein, Marmor, und das als schwefelsaures Salz den verbreiteten Gips darstellt;
6. mit 2,33% das Natrium, das im Natronfeldspat, im Natronglimmer, den Zeolithen u. a. Mineralien als integrierender Bestandteil am Gesteinsaufbau beteiligt ist, vor allem aber mit Chlor das Natriumchlorid, d. i. das Kochsalz, bildet, das im Ozean mit 3 bis 3,5 Gewichtsprozent beteiligt ist und außerdem in gewaltigen Ablagerungen in fester Form als Steinsalz vorkommt;
7. mit 2,28% das Kalium, das wesentlich neben Aluminiumsilikat und Kieselsäure im Feldspat und Glimmer gesteinsbildend wirkt. Seltener als das Natrium findet es sich in Verbindung mit Chlor;
8. mit 2,24% das Magnesium, das als Karbonat, Magnesit, mit Kalk zusammen als Doppelsalz, Dolomit, Gebirge bildet;
9. mit kaum 1% folgt der Wasserstoff infolge seines Anteils von 11% am Wasser.

An zehnter Stelle steht Titan, und erst an elfter der Kohlenstoff mit weniger als 0,2%, und hinter ihm erst folgen Chlor, Phosphor, Schwefel und Stickstoff (mit 0,03%, obwohl er zu $\frac{4}{5}$ an der Atmosphäre beteiligt ist) und mit noch weniger die andern Elemente. Aber alle zusammen einschließlich Kohlenstoff machen, soweit sich schätzen läßt, nur wenig über 1% des Gewichts der Erdrinde aus.

Organische
Chemie.

Obwohl der Kohlenstoff seiner Menge nach neben den andern Elementen nur wenig ins Gewicht fällt, so zählt er doch zu den wichtigsten Elementen als Träger alles Lebens, pflanzlichen und tierischen, als Vermittler der Sonnenenergie über den Pflanzenaufbau hinweg und dadurch zugleich als wesentlichste Energiequelle für physiologische und technische Prozesse. Es zeichnet sich der Kohlenstoff vor den meisten andern Elementen, besonders aber viele seiner Verbindungen, durch die Trägheit im Umsatz mit andern Stoffen aus. Zum Teil liegt dies an ihrer geringen Löslichkeit im Wasser, in welchem die Verbindungen der übrigen Elemente im allgemeinen sich ungleich besser lösen. Die Tatsache aber, daß durch Lösung die Reaktionen sehr begünstigt werden, weil durch sie den reagierenden Teilchen die größere Möglichkeit gewährt ist, frei beweglich sich zu berühren, da die chemische Wirkungssphäre der kleinsten Teilchen kaum über molekulare Dimensionen hinausgeht, hat den Alchemistensatz geprägt: *corpora non agunt, nisi fluida*. Der Satz ist allerdings nur beschränkt richtig, da man auch bei festen Substanzen durch starken Druck die nötige Berührung

bewirken kann, z. B. durch Zusammenreiben oder -pressen, auch ohne daß etwa hierdurch die entwickelte Reaktionswärme die Temperatur bis zur Verflüssigung eines Komponenten oder des Reaktionsprodukts steigert und dadurch praktisch zu Ende führt, wie z. B. beim Gemisch von Eisen und dem leicht schmelzbaren Schwefel. Doch auch in flüssigem oder gelöstem Zustande ist die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffverbindungen oft gering. Dank der hierdurch bedingten Beständigkeit der Verbindungen und durch die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich in den Verbindungen als Ketten oder Ringe zu größeren Molekülkomplexen zusammenschließen, betrug die Zahl der bekannten chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs im Jahre 1912 schon rund 150000 und wächst jährlich um etwa 9000 neue. Man hat daher von der Chemie der übrigen Elemente, die man als anorganische bezeichnet, eine eigene Chemie der Kohlenstoffverbindungen als organische Chemie abgetrennt, weil insbesondere die Baustoffe der organisierten Lebewesen zu den Kohlenstoffverbindungen zählen, die aber übrigens ebenso wie alle andern Verbindungen der chemischen Darstellung im Laboratorium, der Synthese, zugänglich sind. Scharf läßt sich solche Trennung zwar nicht durchführen, der Kohlenstoff selbst, die Kohlensäure, das Kohlenoxyd, seine Schwefelverbindung, der Schwefelkohlenstoff, und einige andere sind wegen ihres Vorkommens und ihrer Zusammengehörigkeit mit ähnlichen anorganischen Verbindungen im folgenden Abschnitte abgehandelt, also zur anorganischen Chemie gezählt.

Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht; Maß der Verwandtschaft der Stoffe. Trotzdem bei der Verbrennung oder Oxydation von 1 kg Kohle durch den Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure mehr als 8000 Calorien an Wärme frei werden, so viel, um damit 80 kg Eiswasser zum Sieden zu erhitzen, verändert sich Kohle bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft; es verbrennen sichtbar keineswegs Holz und Pflanzen, Tiere und wir selbst, trotz des brennbaren Kohlenstoffgehaltes von $17\frac{1}{2}$ Gewichtsprozent unseres Körpers, weil die Geschwindigkeit dieses Vorgangs zu klein ist. Erst durch anfängliches Erhitzen auf höhere Temperatur, z. B. mit einem Streichholz beim Feuerzünden von Holz und Kohlen, wird der Prozeß so beschleunigt, daß die freiwerdende Wärme nicht vollkommen durch Leitung und Strahlung wieder abgeführt werden kann, sondern ein Teil zur Erhöhung der Temperatur nutzbar bleibt, wodurch immer weiter die Geschwindigkeit des Prozesses steigt bis zur freiwilligen Verbrennung. Bei sehr vielen chemischen Reaktionen, die unter Wärmeentwicklung verlaufen, also exotherm sind, bedarf es daher nur dieser Anfangsbeschleunigung zum genügend schnellen freiwilligen Verlaufe, während Prozesse, die wärmebindend, endotherm sind, nur bei steter genügender Wärmezufuhr statthaben können. Bei genügend feiner Verteilung des Kohlenstoffs, wie sie im Ruß vorliegt, kann die Geschwindigkeit der Verbrennung an der Luft so groß werden, daß sogar Selbstentzündung eintritt.

Unter dieser Bedingung feiner Verteilung, die die Geschwindigkeit von Reaktionen sehr begünstigt, oxydieren sich selbst edlere Metalle, wie Silber,

Platin und Palladium, sichtbar freiwillig an der Luft unter Wärmeentwicklung, und durch Erwärmen wird auch dieser Vorgang wie alle Prozesse beschleunigt, z. B. beim Palladium nach der Gleichung $\text{Pd} + \text{O} = \text{PdO}$. Oberhalb 800° indessen geht der Prozeß umgekehrt vor sich, das Palladiumoxydul zersetzt sich, es dissoziiert unter Wärmeaufnahme und unter Sauerstoffentwicklung nach der Gleichung: $\text{PdO} = \text{Pd} + \text{O}$. Bei einem bestimmten Temperaturpunkt, etwa 800° gehen dann beide Prozesse an der Luft gleichzeitig vor sich, so daß keiner von beiden zu Ende verläuft, d. h. es besteht ein Gleichgewicht zwischen Metall, Metalloxyd und Sauerstoff, das man so formuliert: $\text{Pd} + \text{O} \rightleftharpoons \text{PdO}$, und wobei also weder Wärme entwickelt noch gebunden wird. Ganz analog besteht ein solches Gleichgewicht beim Kalkbrennen zwischen dem Kalkstein, d. i. kohlen-saures Calcium, dem gebrannten Kalk, d. i. Calciumoxyd, und der entwickelten Kohlensäure von atmosphärischem Druck, und zwar bei 815° , nach der Gleichung: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$, so daß man nur oberhalb dieser Temperatur den Prozeß vollständig zu Ende führen kann, während bei niederer, also auch bei Zimmertemperatur der umgekehrte Vorgang vollständig zu Ende verläuft, d. h. das Calciumoxyd z. B. im Mörtel unter Erhärtung desselben die Kohlensäure der Luft oder der Wohnräume aufnimmt und kohlen-sauren Kalk bildet.

Für alle Reaktionen besteht ein solcher Gleichgewichtszustand, sie alle sind also prinzipiell umkehrbar. Durch richtige Wahl der Bedingungen läßt sich aber trotzdem sehr oft eine Reaktion praktisch zu Ende führen. Die Lehre des gesetzmäßigen Einflusses vom Druck bei reagierenden Gasen, sowie allgemein der Konzentration — Menge pro Volumeneinheit — der reagierenden Stoffe und der Temperatur auf das Gleichgewicht, also auf den Umsatz, d. h. das Verhältnis der nach den zwei entgegengesetzten Richtungen reagierenden Stoffmengen, heißt chemische Statik. Die Lehre von der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperatur- und Konzentrationsänderung, durch Verteilung und andere Faktoren heißt chemische Dynamik oder Kinetik.

Affinität.

Es ist sehr wichtig, daß sich aus dem Gleichgewichtszustand eines Reaktionssystems ein Maß für die Verwandtschaft oder Affinität der reagierenden Stoffe ergibt. Denn nicht bei allen Reaktionen wird die gesamte freiwerdende Energie als Wärme entwickelt, die dann als Maß der Wucht oder Reaktionsenergie, „der Verwandtschaft“, dienen könnte, und bei den meisten Vorgängen tatsächlich als ihr Maß dient, insbesondere bei niederer Temperatur oder bei Reaktionen ohne Gasbindung oder -entwicklung. Manche Substanzen geben aber einen Teil ihrer Energie ab als sichtbare Lichtentwicklung (Strahlungsenergie), wie Phosphor bei der Oxydation, andere unter Abgabe von Elektrizität (Elektronenausstrahlung), wie die radioaktiven Stoffe bei ihrem Zerfall. Gasreaktionen verlaufen mit einem Umsatz an mechanischer Volumenenergie. Es gibt aber auch Reaktionen, wie die erwähnte Dissoziation beim Kalkbrennen, die unter Wärmeabsorption verlaufen. Das wahre Maß der Wucht, mit welcher ein chemischer Vorgang verläuft, ist streng genommen nur

die Maximalarbeit, welche bei umkehrbarem Prozeß mit bestimmter idealer Vorrichtung geleistet werden kann. Sie ist aber von der Temperatur abhängig und läßt sich, wie erwähnt, u. a. auch berechnen aus dem Gleichgewichtszustand der reagierenden Stoffe (über diese und ähnliche Fragen vgl. Abschnitt: Physikalische Chemie).

Elektrolytische Dissoziation. Die größere Reaktionsfähigkeit vieler Stoffe in wäßriger Lösung findet ihre Erklärung besonders in einer glücklichen Hypothese von Arrhenius. Danach sind in diesen Lösungen, welche den elektrischen Strom leiten, die gelösten Stoffe in elektrisch (positiv und negativ) geladene „Ionen“ dissoziiert. Die positiv elektrischen Ionen, die beim Durchgang des Stromes, bei der „Elektrolyse“, nach der negativen Elektrode, der Kathode, wandern, nennt man Kationen. Die nach der positiven Elektrode, der Anode, wandernden negativ geladenen Spaltstücke sind die Anionen. So dissoziiert z. B. die Salzsäure in Wasserstoffion und Chlorion, geschrieben

$$\text{H}^+ \text{ und } \text{Cl}^- \text{ oder } \text{H}' \text{ und } \text{Cl}'$$

die durch die elektrische Ladung in ihren Eigenschaften von den Atomen H und Cl der beiden Gase grundverschieden sind, und erst bei Neutralisation ihrer Ladung an den Elektroden in die gasförmigen Elemente Wasserstoff und Chlor übergehen. Die Reaktionen der Salzsäure in wäßriger Lösung sind die Reaktionen ihrer Ionen. Kalilauge ist dissoziiert in

$$\text{K}^+ \text{ und } \text{OH}^- \text{ oder } \text{K}' \text{ und } \text{OH}'$$

Ihre Reaktionen in wäßriger Lösung sind ebenfalls die ihrer Ionen. Es ist begreiflich, daß die vorhandenen Spaltstücke der in Wasser gelösten Stromleiter oder Elektrolyte schneller reagieren als die ungespaltenen Molekeln, weil diese bei der Reaktion erst gespalten werden müssen.

Der tiefgreifende Unterschied zwischen den beständigern meist nicht elektrolytisch dissoziierbaren organischen Stoffen und den in Lösung reaktionsfähigeren, weil im allgemeinen elektrolytisch dissoziierbaren anorganischen Substanzen hat die Arbeitsmethoden dieser zwei Gebiete der Chemie grundverschieden gestaltet und ihre Bearbeiter gleichsam spezialisiert. Die Art der Atombindung, die Struktur der Stoffe, gilt als das Charakteristische der organischen Verbindungen, weil sie sich eben durch deren Beständigkeit gut erforschen läßt, und gemeinhin nur bei lebhaften chemischen Eingriffen sich ändert, welche die Atome oder Gruppen derselben umlagern, abspalten oder anlagern, und so Gelegenheit zu der großen Variation in der Anordnung der wenigen Elemente durch die Atomzahl und die Verschiedenheit ihrer Bindung gibt. Die anorganischen Stoffe großer Reaktionsfähigkeit in wäßriger Lösung sind dagegen charakterisiert durch die damit verknüpfte schnelle Änderung des Energieinhaltes und damit ihrer physikalischen Eigenschaften. Wesentlich physikalische Methoden sind es daher, die zur Charakteristik von Eigenschaften und Energieinhalt der anorganischen Stoffe dienen, und die große Zahl der verschiedenen Elemente macht die Variabilität der chemischen Methoden zur Darstellung und Umwandlung der Verbindungen fast unbegrenzt, individuell

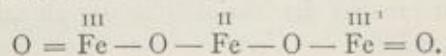
Organische und
anorganische
Stoffe

gleichsam für jeden einzelnen Stoff. Erkenntnis und Änderung des Molekularbaus (Strukturchemie) ist neben der Erforschung der analytischen Zusammensetzung dagegen die weitere und Hauptaufgabe der organischen Chemie, und ihre Methoden sind durch die geringe Zahl von Komponenten in den Verbindungen daher beschränkt, mehr typischer Natur.

Äquivalentgewicht und Valenz; Koordinationsverbindung. Wasserstoff = 1 ist nicht nur Grundlage der relativen Atomgewichte, sondern auch der relativen Dampf- oder Gasdichte, und weil 2 Atome Wasserstoff der Annahme gemäß 1 Mol bilden, so ist sein Molekulargewicht 2 auch gleich seiner doppelten Dampf- oder Gasdichte. Damit ist auch das Molekulargewicht aller Gase und Dämpfe gleich der doppelten Gasdichte, wenn nach Avogadro'scher Hypothese gleiche Volumina aller Gase unter gleichen äußeren Bedingungen gleichviel Molekeln enthalten. $H = 1$ ist aber auch die Grundlage der Äquivalentgewichte, d. h. der Mengen, welche sich mit einem Teile Wasserstoff oder einer gleichwertigen Menge eines andern Stoffes verbinden. Je nachdem nun ein Verbindungs- oder Atomgewicht eines Elements aus 1, 2, 3 oder mehr Äquivalentgewichten besteht, heißt das Element ein-, zwei-, drei- oder mehrwertig oder -valentig und vermag eine der Wertigkeit gleiche Anzahl einwertiger oder die halbe Anzahl zweiwertiger oder den dritten Teil dreiwertiger Elemente zu binden. Bei Anwendung der üblichen Symbole, welche das relative Atomgewicht zugleich darstellen, geben folgende Vorgänge ein Bild dieser Verhältnisse in Form von Gleichungen: $Na^I + Cl^I = NaCl$ (Kochsalz); $Mg^{II} + 2 Cl = MgCl_2$ (Magnesiumchlorid); $Al^{III} + 3 Cl = AlCl_3$ (Aluminiumchlorid); $Si^{IV} + 4 Cl = SiCl_4$ (Siliciumchlorid); $Mg^{II} + O^{II} = MgO$ (Magnesia); $Al^{III} + N^{III} = AlN$ (Aluminiumnitrid); $2 Al^{III} + 3 O^{II} = Al_2O_3$ (Aluminiumoxyd oder Tonerde); $Si^{IV} + C^{IV} = SiC$ (Siliciumcarbid, gen. Carborundum).

Eine regelmäßig wachsende Valenz der Elemente in Abhängigkeit vom Atomgewicht finden wir in den horizontalen Reihen des periodischen Systems (S. 84), in dem sich z. B. in der zweiten Reihe die Elemente Natrium, Magnesium, Aluminium, Silicium folgen wie ihre steigende Valenz. Andererseits zeigen die Elemente der vertikalen Gruppen des Systems stets die gleiche Valenz und allgemein ähnliche Eigenschaften und sind dadurch als zusammengehörig charakterisiert (vergl. Abschnitt II).

Diese charakteristische Valenz ist jedoch nicht konstant, vielmehr können auch niedere oder höhere Wertigkeiten zugleich an einem Elemente sich betätigen. Im Sublimat oder Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) ist das Quecksilber zweiwertig an Chlor, im Calomel oder Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2) nur einwertig daran gebunden; im Ferrioxyd (Fe_2O_3), dem natürlichen Eisenglanz oder Roteisenstein, ist Eisen dreiwertig, im Ferrooxyd (FeO) oder Eisenoxydul ist es nur zweiwertig, im Eisenoxydroxydul (Fe_3O_4), dem natürlichen Magnetkieserstein, ist es teils zwei-, teils dreiwertig:



Die Schwierigkeit, daß in vielen Verbindungen die Anzahl der notwendigen Wertigkeiten eines Elements die typische Zahl sehr weit übersteigt, z. B. in den Kristallwasserverbindungen, wie $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, hat solche Substanzen als Additionsverbindungen auffassen lassen, deren Bestandteile man ohne Valenzstriche nur durch einen Punkt angelagert bezeichnet, da sie in der Tat oft diesen addierten Teil, wie das Wasser, leichter abgeben, als gemeinhin eine chemische Verbindung sich in ihre Bestandteile zersetzt. Den Kristallwasserverbindungen ähnlich, gibt es Kristallammoniakverbindungen, Kristallalkohol-, Kristallbenzolverbindungen u. v. a., wo Ammoniak (NH_3), Alkohol, Benzol usw. an Stelle von Wasser (H_2O) steht. Nach folgender neueren Anschauung A. Werners lassen sich auch diese komplizierten Verbindungen unter gemeinsame Gesichtspunkte, die besonders an den Ammoniakverbindungen studiert sind, einordnen.

Außer der typischen Valenz besitzt danach das Zentralatom des komplizierten Moleküls noch eine Koordinationsvalenz, durch welche 4 oder 6, auch 2×4 oder 2×6 Molekeln, gebunden werden. So vermag das zweiwertige Kupfer mit zwei typischen Valenzen beispielsweise die zweiwertige Sulfatgruppe, daneben aber mit vier Nebervalenzen noch vier Ammoniakmoleküle (NH_3) zu binden zum tiefdunkelblauen Tetrammincuprisulfat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Das dreiwertige Kobaltatom kann neben drei Chlorjonen noch sechs Ammoniakmoleküle anlagern zum Hexamminkobaltichlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Metalle und Metalloide; Basen und Säuren. Hohe Wertigkeit und das Auftreten von Koordinationsvalenzen zeigen Elemente mit indifferentem Charakter. Sie stehen in der Mitte des periodischen Systems, während die zwei Gruppen von Elementen mit ausgeprägten Eigenschaften das System flankieren, die basischen und sauren Elemente, auch positive und negative Elemente genannt, weil sie als Ionen positiv bzw. negativ geladen sind. So wird die linke positivste Gruppe des Systems gebildet von den Elementen Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, die rechte negativste Gruppe von den Elementen Fluor, Chlor, Brom, Jod. Dazwischen stufen sich die Eigenschaften in den Übergangsgruppen ab. Die positivsten Elemente werden von den Metallen gebildet, die negativen heißen Metalloide.

Metalloide sind bei gewöhnlicher Temperatur teils gasförmig, wie Fluor, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff, teils flüssig, wie Brom, oder fest, wie Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium, Bor. Der Aggregatzustand hängt natürlich von der Temperatur ab, und wie es kein bekanntes Gas mehr gibt, das nicht auch bei niedriger Temperatur als Flüssigkeit und feste Substanz zu erhalten ist, so läßt sich auch jedes feste Element verflüssigen und vergasen (Destillation) oder direkt vergasen (Sublimation), wenn sein Schmelzpunkt oberhalb der Verflüchtigungstemperaturen liegt. Die festen Metalloide sind hart, spröde und brüchig, leiten Wärme und Elektrizität schlecht, ihre Verbindungen mit Wasserstoff sind charakteristischer Natur, sie sind flüssig oder gasförmig, wie Fluorwasserstoff oder Flußsäure HF , Salzsäure HCl ,

Schwefelwasserstoff H_2S , Wasser H_2O , Ammoniak NH_3 , Stickstoffwasserstoffsäure N_3H , Arsenwasserstoff AsH_3 , Siliciumwasserstoff SiH_4 und Methan CH_4 . Ihre Sauerstoffverbindungen aber — vom Fluor existiert keine — sind saurer Natur, z. B. Schwefeltrioxyd SO_3 , da sie sich mit Wasser zu Stoffen verbinden, welche in Lösung Wasserstoffion bilden, das Charakteristikum einer Säure, $SO_3 + H_2O = SO_4H_2 \rightleftharpoons SO_4'' + 2H'$. Leicht erkannt wird die Säure durch Farbänderungen, die sie bei vielen Pflanzen- und anderen organischen Farbstoffen bewirkt, welche man deshalb als Indikatoren bezeichnet. Der blaue Lackmusfarbstoff wird beispielsweise rot, ein anderer in nicht saurer Lösung roter Farbstoff, Phenolphthalein, wird farblos, ein gelber, Methylorange, wird wiederum rot durch Säure u. a. m.

Metalle haben ein charakteristisches Aussehen und den Glanz, der durch ihren Namen typisch ist; außer dem Quecksilber sind sie bei gewöhnlicher Temperatur fest, meist geschmeidig und zäh, undurchsichtig, kristallisieren regulär oder doch in Formen, die dem regulären System nahestehen, leiten Wärme und Elektrizität gut und bilden mit Wasserstoff keine oder nicht gerade charakteristische Verbindungen festen Aggregatzustands. Man ist daher mehr geneigt, den Wasserstoff als ein gasförmiges Metall denn als Metalloid zu betrachten; auch die Metalle vereinigen sich miteinander in kontinuierlich sich ändernden Mengen unter gegenseitiger Erniedrigung ihres Schmelzpunktes zu Legierungen. Die mit Quecksilber heißen Amalgame, durch Verunstaltung des griechischen Wortes „malagma“ entstanden, wie das von Zahnärzten als Zahnfüllung gebrauchte Kupferamalgame, das durch Bildung einer chemischen Verbindung beider Metalle erhärtet. Oft vereinigen sich die Metalle in allen Verhältnissen, wie Kupfer und Silber, oft nur beschränkt, wie Zink und Blei. Die große elektrische Leitfähigkeit der Metalle vermindert sich, anders als bei den meisten Elektrolyten, mit steigender Temperatur und zwar sehr stark bei den meisten Metallen, ihr reziproker Wert, der Widerstand, steigt, und zwar merkwürdigerweise um $\frac{1}{273}$ pro $1^\circ C$, also etwa proportional der absoluten Temperatur. Im Gegensatz dazu ist die Leitfähigkeit der Legierungen viel geringer, und soweit es keine chemischen Verbindungen — Metallide — sind, hat sie nur einen sehr geringen Temperaturkoeffizienten, so daß solche Legierungen als Widerstandsmetalle Verwendung finden, wie Nickelin und Manganin, eine Legierung von Mangan, Aluminium und Nickel. Vor allem sind die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff basisch oder laugenhaft, da sie sich mit Wasser zu Stoffen zu verbinden vermögen, die in Lösung Hydroxylion OH' bilden, das Charakteristikum der Basen (Laugen). So gibt Calciumoxyd, der gebrannte Kalk, mit Wasser das basische Calciumhydroxyd, den gelöschten Kalk: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca'' + 2OH'$. Das OH' -Ion läßt sich leicht durch die der Farbreaktion des H' der Säuren entgegengesetzte Färbung erkennen: die bekannten Indikatoren verändern also ihre Farbe wieder rückwärts, rotes Lackmus wird blau, Phenolphthalein wird wieder rot, Methylorange gelb gefärbt. Bei der Vereinigung beider Ionen entsteht Wasser, $H' + OH' = H_2O$, das als Nichtleiter der Elektrizität undissoziiert ist und neutral reagiert.

Legierungen.

Na
Seifens
Seifen
und vo
führt o
System
Oxyde
die der
bium,
z. B.
nannte
in der
und C
Auers
Alkali
welche
Magne
ebenfa
der ge
hydro
steht
basisch
reagier
positiv
mehre
und K
Phosp
Salpet
S
entste
das N
aus E
Natur
aus
2 NaO
Kalium
Calcium
komm
D
Tradit
der Sä
der Ha
die de

Natrium bildet mit Wasser die Natronlauge, NaOH, in festem Zustande Seifenstein genannt, weil die gegossenen steinharten Platten zur Darstellung von Seifen bei der Fett-Verseifung benutzt werden; Kalium bildet Kalilauge KOH, und von diesen beiden Laugen, die man als Alkalien seit alter Zeit bezeichnet, führt die ganze erste und zugleich einwertige Metallgruppe des periodischen Systems den Namen Alkalimetalle. Weniger basisch oder alkalisch sind die Oxyde der folgenden 2. Gruppe zweiwertiger Metalle, noch weniger basisch die der 3. Gruppe dreiwertiger Metalle, Aluminium, Scandium, Yttrium, Ytterbium, Lanthan, Erbium, Neodym, Praseodym, deren Oxyde Erden heißen, z. B. Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , Tonerde. Die Oxyde der übrigen eben genannten Metalle zählen zu den sogen. seltenen Erden, mit denen gemeinsam in der Natur sich Oxyde der 4. Gruppe vierwertiger Metalle finden, des Thors und Cers, die als Material der Leuchtkörper (Glühstrümpfe) des modernen Auerschen Gasglühlichts dienen. Die 2. Gruppe, zwischen der 1. Gruppe der Alkalimetalle und der 3. der Erdmetalle, ist die der Alkalierdmetalle, welche ihrer Stellung im periodischen System gemäß zweiwertig sind, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum und Radium. Ihre Oxyde sind die ebenfalls stark basischen alkalischen Erden, zu denen das Calciumoxyd, CaO, der gebrannte Kalk zählt, der in wäßriger Lösung eine Base, das Calciumhydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$, den gelöschten Kalk, bildet. Schon in der 3. Gruppe aber steht ein Element an der Spitze, das Bor, dessen Oxyd, B_2O_3 , nicht mehr basisch ist, dessen Verbindung mit Wasser, BO_3H_3 , vielmehr in Lösung sauer reagiert, d. h. H^+ bildet, das Charakteristikum der Säuren; und diese Abnahme positiven, Zunahme negativen Charakters zeigt sich in der 4. Gruppe schon bei mehreren Elementen. Kohlenstoff und Silicium bilden als Oxyde die Kohlensäure und Kieselsäure, während die Elemente in der 5., 6. und 7. Gruppe: Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Chlor durch Bildung ihrer charakteristischen Säuren: Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure ausgezeichnet sind.

Salze und Salzlösungen. Aus der Vereinigung von Säuren und Basen entstehen unter Wasseraustritt Salze, z. B. aus Natriumhydroxyd und Salzsäure das Natriumchlorid oder Kochsalz (Steinsalz): $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$; aus Baryumhydroxyd und Schwefelsäure das Baryumsulfat, das in der Natur als Schwerspat vorkommt: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{BaSO}_4$; aus Natron und Schwefelsäure das Natriumsulfat oder Glaubersalz: $2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$; aus Kalilauge und Salpetersäure das Kaliumnitrat oder der Kalisalpeter: $\text{KOH} + \text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$; aus Calciumhydroxyd und Kohlensäure das Calciumcarbonat, der natürlich vorkommende Kalkstein.

Die Nomenklatur der Salze (vgl. auch S. 50) wird unter Benutzung der Tradition so gebildet, daß der Name des Metalls der Base vorangestellt, aus der Säure der Gattungsname gebildet und nachgestellt wird, so daß die Salze der Halogenwasserstoffsäuren, HCl, HBr, HF als Chloride, Bromide, Fluoride, die der Schwefelsäure als Sulfate, der schwefligen Säure als Sulfit, der Salpeter-

säure als Nitrate, der Salpetrigsäure als Nitrite, der Phosphorsäure als Phosphate, der Phosphorigsäure als Phosphite, der Kieselsäure als Silikate, der Kohlensäure als Karbonate, der Chlorsäure als Chlorate bezeichnet werden. Dabei wird bei wechselwertigen Metallen ihrem lateinischen oder griechischen Namen ein *i*- angehängt als Zeichen höherer Wertigkeit, ein *o*- zur Erkennung niederer: z. B. Merkurinitrat $\overset{\text{II}}{\text{Hg}}(\overset{\text{I}}{\text{NO}_3})_2$, Cuprochlorid $\overset{\text{I}}{\text{Cu}}\text{Cl}$, Ferrisulfat $\overset{\text{III}}{\text{Fe}_2}(\overset{\text{II}}{\text{SO}_4})_3$, Ferrocyanat $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\text{CO}_3$. Oder es wird der Name der Säure vorangestellt, der Metallname folgt, und zwar bei wechselwertigen der deutsche Name mit angehängtem „oxyd“ als Ausdruck des höherwertigen, „oxydul“ für das niederwertige Metall: phosphorsaures Chromoxyd $\overset{\text{III}}{\text{Cr}}\text{PO}_4$, schwefelsaures Eisenoxydul $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\text{SO}_4$. Schließlich wird bei Halogeniden und Sulfiden der niedrigerwertigen Metalle an den deutschen Namen ein „chlorür“, „sulfür“ angehängt: Quecksilberchlorür $\overset{\text{I}}{\text{Hg}}\text{Cl}$, Eisensulfür, $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\text{S}$, für die höhere Wertigkeitsstufe die erwähnten Endungen -chlorid, -sulfid usw.

Ebenso wie Säuren und Basen sind auch die Salze in wässriger Lösung Elektrolyte, d. h. sie leiten den elektrischen Strom und sind daher, wie angenommen wird, in ihre Ionen dissoziiert, meist ziemlich weitgehend, während Säuren und Basen ganz verschieden stark gespalten sind. Man bezeichnet als starke Säuren und Basen die weitgehend ionisierten, also Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalilauge, Natronlauge, Baryumhydroxyd, als schwache Säuren die relativ wenig gespaltenen, wie Phosphorsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Essigsäure. Die ersteren sind daher in Lösung gute Leiter der Elektrizität, die letzteren weniger gute; ihre Dissoziation und damit die Leitfähigkeit pro gelöstes Gramm-Mol steigt mit der Verdünnung. Auch dieser Vorgang der elektrolytischen Dissoziation führt stets zu einem Gleichgewicht, z. B. bei der Essigsäure: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2' + \text{H}' \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

In solchem Gleichgewichte ist nun die Molekelmenge undissoziierter Essigsäure im Liter, d. h. die Konzentration, um so größer, je größer die Konzentration ihrer Komponenten ist, und umgekehrt. Mit Hilfe der stark dissoziierten Salzsäure oder Salpetersäure mit großer Konzentration an H' läßt sich also das Essigsäureion fast völlig in undissoziierte Essigsäure überführen. Das Produkt der Stoffkonzentrationen einer Seite der Gleichung, dividiert durch die Konzentration des Stoffes oder der Stoffe auf der andern Seite, ist für jede Temperatur konstant, und dies ist die Gleichgewichtskonstante. Für obiges Beispiel ist daher

$$\frac{(\text{Conc. von } \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2') \cdot (\text{Conc. von } \text{H}')}{\text{Conc. von } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2} = K.$$

Dies ist der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes (Guldberg und Waage) vgl. Abschnitt Physikal. Chemie.

Auch die Lösung eines Salzes, wie allgemein eines Stoffes geht nur bis zu einem Gleichgewichte vor sich, der Sättigung des Lösungsmittels mit diesem

Stoffe, die daher für eine bestimmte Temperatur stets konstant ist. Der Siedepunkt des Lösungsmittels steigt durch die Auflösung einer Substanz, der Gefrierpunkt wird erniedrigt, und zwar bei gleichen Mengen Lösungsmittel durch gleichviel Mole (Molekulargewicht in Gramm), um gleichviel, so daß bei gleicher Eigenschaftsänderung des Lösungsmittels durch verschiedene gelöste Substanzen deren Mengen gleichviel Molekeln, also relative Molekulargewichte darstellen, die man wieder auf die Grundlage der Molekulargewichte, den Wasserstoff = 2, zu beziehen pflegt. Dies ist die Methode der Bestimmung von Molekulargewichten gelöster Stoffe. Da die so erhaltenen Molekulargewichte übereinstimmen mit den aus der Dampfdichte nach der Avogadro'schen Hypothese erhaltenen Zahlen, so verhalten sich die gelösten Substanzen so, als ob sie im gleichen Volumen des Lösungsmittels in Gasform vorhanden wären. Gleichviel Molekeln beliebiger Substanzen im gleichen Volumen des gleichen Lösungsmittels gelöst, beeinflussen also die Eigenschaften desselben, z. B. die Siedepunkt- und Erstarrungstemperatur, gleichmäßig stark. Nach der Dissoziationstheorie müssen Elektrolyte, deren Einzelionen ein Sonderdasein in wäßriger Lösung führen, bei fast vollständiger Dissoziation in 2 Ionen, also bei binären Salzen wie Kochsalz, Salpeter, doppelt so stark, bei Bildung von 3 Ionen der ternären Salze, z. B. Na_2SO_4 , dreimal so stark den Gefrierpunkt erniedrigen, den Siedepunkt erhöhen, so daß das Molekulargewicht nur die Hälfte, bzw. ein Drittel des erwarteten wird. Das ist in der Tat auch der Fall, und diese Abweichungen von der Übertragung der Avogadro'schen Hypothese auf gelöste Stoffe waren der erste Anlaß zur Aufstellung der elektrolytischen Dissoziationstheorie durch Arrhenius.

Man benutzt die starke Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch leicht lösliche Salze kleinen Molekulargewichts, z. B. Chlorcalcium, um bequem mit diesen Lösungen in Rohrleitungen nach ihrer starken Abkühlung für Bierkeller u. dgl. niedrige Temperaturen einzustellen. Meist wird beim Auflösen einer Substanz in einem Lösungsmittel Wärme verbraucht, so daß sich die Lösung abkühlt, wenn nicht von außen zugleich Wärme zugeführt wird. Man bedient sich dieser Abkühlung zur Herstellung von Kältemischungen, insbesondere mit Schnee, weil dieser zwecks Lösung der Salze zuvor schmelzen muß und die dazu notwendige Schmelzwärme der Umgebung entzogen wird und eine weitere starke Abkühlung der Lösung bedingt. So geben mit 100 Teilen Schnee von $-1^{\circ} 33$ Teile Kochsalz eine Lösung von $-21,3^{\circ}$, 143 Teile krist. Chlorcalcium eine Lösung von -50° .

Solche Substanzen, welche unter Wärmeabsorption sich lösen, haben einen positiven Temperaturkoeffizienten, d. h. ihre Löslichkeit wächst durch Erwärmen. Es gibt aber auch wenige Substanzen, welche sich unter Wärmeentwicklung lösen, und diese haben einen negativen Temperaturkoeffizienten, d. h. ihre Löslichkeit wird durch Erwärmen geringer, z. B. Gips. Dies Prinzip, daß ein Vorgang, der unter Wärmeentwicklung verläuft, durch Erwärmen behindert, durch Abkühlen begünstigt wird, daß ein Vorgang, der unter Wärmeabsorption verläuft, durch Erwärmen begünstigt wird, gilt allgemein: Es ist

das Le Chateliersche Prinzip vom kleinsten Zwang, von Aktion und Reaktion, und es besagt auch, daß eine Reaktion mit Gasentwicklung durch fort-dauerndes Evakuieren begünstigt, durch Druck behindert wird, daß ein mit Gas-absorption verknüpfter Vorgang umgekehrt unter Druck weitergehend verläuft.

So wird die Zersetzung von Calciumkarbonat (Kalkstein), welche unter Wärmeabsorption verläuft, nur durch fort-dauernde Wärmezufuhr, das Kalk-brennen, ermöglicht: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Weil hierbei sich ein Gas ent-wickelt, die Kohlensäure, das im geschlossenen Raume Druck erzeugen würde, so begünstigt Evakuieren oder sonstige Fortführung der Kohlensäure den Vor-gang, indem der Prozeß hierdurch schon bei niedrigerer Temperatur als sonst stattfindet. Umgekehrt wird bei der Darstellung von Salpetersäure aus Luft die Aufnahme von Sauerstoff durch Stickoxyd, die unter Wärmeentwicklung vor sich geht, nur vollkommen durch dauernde Fortführung der Reaktions-wärme, d. h. durch Abkühlung des Gasmisches: $\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2$. Und weil die Reaktion eine Volumenverminderung mit sich bringt, so begünstigt dauernder Druck diesen Vorgang, der dadurch auch noch bei höherer Tem-peratur stattfindet, als dies sonst möglich ist.

Eine endotherme Lösung, die bei höherer Temperatur gesättigt ist, wird daher bei niedriger Temperatur entsprechend dem veränderten Gleichgewicht den Salzüberschuß abscheiden, wird zur Kristallisation führen. Hat man aber bei höherer Temperatur nach der Sättigung vom abgeschiedenen Boden-körper abfiltriert und läßt in völliger Ruhe erkalten, so scheidet sich nichts ab, und die Lösung ist daher alsdann über das Gleichgewicht hinaus gesättigt, ist übersättigt. Fügt man aber jetzt einen Kristall der gelösten Substanz hinein, „impft“ die Lösung damit, so scheidet sich sofort der Überschuß ab. Die Löslichkeit einer Substanz ist daher konstant nur mit Bezug auf einen vorhandenen Bodenkörper, und man nennt Systeme, welche nicht im Gleich-gewicht, nicht stabil sind, aber doch den Eindruck von Stabilität machen, metastabile Systeme, zum Unterschied von den labilen der Mechanik, die schon durch einen kleinen Anstoß in stabiles Gleichgewicht übergehen.

Daltons Gesetz
der unabhän-
gigen Löslichkeit.

Komplex- und
Doppelsalze.

Die Löslichkeit einer Substanz, gleichgültig ob Gas, Flüssigkeit oder Kri-stall, ist im allgemeinen und in nicht zu konzentrierten Lösungen unabhängig von anderen gleichzeitig vorhandenen gelösten Stoffen (Gesetz von Dalton). Dagegen findet eine Beeinflussung und zwar zumeist eine Erhöhung der Lös-lichkeit statt durch eine andere Substanz bei Komplexsalzbildung. Schwache Ionen wie das Anion der Blausäure, CN' , Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$, Phosphor-säure PO_4''' suchen sich zu verstärken durch Addition von Neutralteilen, also nicht ionisierbaren oder nicht ionisierten Molekeln unter Bildung von Kom-plexionen, wodurch dann in der Regel die Löslichkeit steigt. Das Cyanon CN' des Cyankaliums, KCN , wird durch Aufnahme von Eisencyanür, $\text{Fe}(\text{CN})_2$ zum stärkeren Komplexion $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, wodurch das schwer lösliche Eisen-cyanür sich auflöst in Cyankaliumlösung zum komplexen Kaliumferrocyanid, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, dem „gelben Blutlaugensalz“. $4\text{KCN} + \text{Fe}(\text{CN})_2 = \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Solche Komplexsalze geben völlig andere Reaktionen als ihre Bestandteile,

weil d
Ionen
welche
K
L

Kalilag
plexitä
In Lös
bilden
vorhan
Chlorm
salzen
sulfat
der Fo

ferner
karbon

Au

F

K

C

sind sä

desselb

Zusam

Mischk

unter s

enthält

Verunr

Abdam

welche

unbeein

treten

1

2

3

4

5

6

7

Vi

aus sc

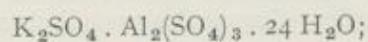
Spateis

k. d.

weil die reaktionsfähigen Ionen derselben durch Komplexbildung in andere Ionen umgewandelt sind. Dadurch unterscheiden sie sich von Doppelsalzen, welche sonst analog den Komplexsalzen zusammengesetzt erscheinen, z. B.

Komplexsalz: $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4 \text{KCN}$ = Gelbes Blutlaugensalz,

Doppelsalz: $\text{Mg Cl}_2 \cdot \text{KCl}$ = Carnallit, ein Mineral, das in den Stafffurter Kalilagern unter den Abraumsalzen vorkommt. Diese Analogie in der Komplexität besteht aber bei den Doppelsalzen nur in kristallisiertem Zustande. In Lösung indessen ist die Komplexität aufgehoben, die beiden Einzelsalze bilden kein neues komplexes Ion, sie sind vielmehr ionisiert, als ob sie einzeln vorhanden wären, so daß der Carnallit sich in seinen Reaktionen verhält wie Chlormagnesium einerseits und Chlorkalium andererseits. Zu diesen Doppelsalzen gehört auch der Alaun, der zusammengesetzt ist aus 1 Mol. Kaliumsulfat und 1 Mol. Aluminiumsulfat, und mit 24 Mol. Wasser kristallisiert, also der Formel entspricht:



ferner der Dolomit, der aus 1 Mol. Calciumkarbonat und 1 Mol. Magnesiumkarbonat besteht, von der Formel: $\text{Ca CO}_3 \cdot \text{Mg CO}_3$.

Außer dem genannten Kalialaun gibt es noch andere Alaune:

$\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ Rubidiumalaun,

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ Kaliumchromalaun,

$\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ Cäsiumeisenalaun und viele andere. Sie Isomorphismus.

sind sämtlich isomorph, d. h. sie kristallisieren in der gleichen Abteilung desselben Systems, in diesem Falle regulär oktaedrisch, haben analoge chemische Zusammensetzung und bilden in allen Verhältnissen oder doch in weiten Grenzen Mischkristalle. An der Zusammensetzung solcher Mischkristalle können alle unter sich isomorphen Stoffe sich beteiligen, welche die kristallisierende Lösung enthält, während nicht isomorphe lösliche Körper dadurch gerade von löslichen Verunreinigungen zu befreien sind, daß man sie gemeinsam auflöst und durch Abdampfen oder Abkühlen des Lösungsmittels Kristallbildung herbeiführt, welche von der geringen Menge nicht isomorpher löslicher Verunreinigung unbeeinflusst bleibt. In isomorphen Verbindungen sind durch einander vertretbar z. B. folgende gleichwertige Elemente:

1. Kalium, Rubidium, Cäsium.
2. Calcium, Strontium, Baryum.
3. Aluminium, Chrom, Eisen (dreiwertig).
4. Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Mangan, Calcium, Magnesium, Kupfer (zweiwertig).
5. Chlor, Brom, Jod.
6. Schwefel, Selen.
7. Phosphor, Arsen, Antimon u. a.

Viele Mineralien, d. s. natürliche homogene chemische Stoffe, bestehen aus solchen isomorphen Gemengen; z. B. ist der hexagonal-rhomboedrische Spateisenstein in wechselnden Mengen zusammengesetzt aus den Karbonaten

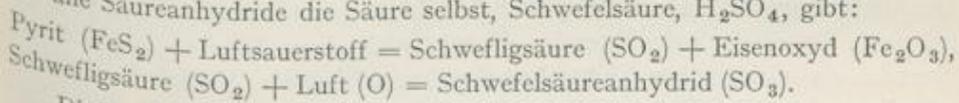
des Eisens, Mangans, Calciums, Magnesiums und Zinks, was symbolisch und zusammenfassend geschrieben wird: $(\text{Fe, Mn, Ca, Mg, Zn}) \text{CO}_3$.

Schwermetalle; Edelmetalle und Edelgase; Katalyse. Die 8. Gruppe des periodischen Systems enthält die Eisengruppe mit den einander ähnlichen Metallen Eisen, Kobalt, Nickel und der Platingruppe mit den 6 Elementen, die in der Natur vergesellschaftet sich finden, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Es sind typische Schwermetalle, womit man solche mit einem größeren spez. Gewicht als 5 bezeichnet, das des Platins ist etwa 22. Die Leichtmetalle, zu denen die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle zählen, sind viel positiver, basischer und daher viel leichter oxydierbar und allgemein chemisch angreifbarer und reaktionsfähiger als die Schwermetalle. Zu letzteren zählen demgemäß auch die Edelmetalle der Kupfergruppe mit den 3 Metallen Kupfer, Silber, Gold, welche die Untergruppe der ersten einwertigen Gruppe des periodischen Systems bildet; zu den Edelmetallen gehört auch noch das Quecksilber aus der Untergruppe der 2. Gruppe des periodischen Systems und die genannten Platinmetalle. Sie sind sämtlich schwer oxydierbar. Ihre Verwandtschaft zu Sauerstoff ist relativ gering; nur sehr feine Verteilung oder auch Erwärmung ermöglicht die Oxydation direkt durch Sauerstoff. Gold allein unter ihnen ist überhaupt nicht durch Sauerstoff zu oxydieren, weil bei gewöhnlicher Temperatur dieser Vorgang nicht freiwillig statthaben kann, vielmehr der umgekehrte Prozeß der Dissoziation von Goldoxyd zu Metall und Sauerstoff freiwillig gegen den Sauerstoffdruck der Atmosphäre, also unter Leistung von Arbeit verläuft. In der 8. Gruppe sind nun die Elemente weder ausgeprägt basisch noch sauer, sondern sowohl schwach basisch als schwach sauer. So gibt die Sauerstoffverbindung des Eisens, das Eisenoxydul, wie die Basen dies tun, mit Säuren Salze: $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, ein anderes Oxyd des Eisens dagegen, FeO_3 , gibt, wie saure Oxyde dies tun, mit Basen Salze: $\text{FeO}_3 + 2\text{KOH} = \text{FeO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$, das eisensaure Kalium. Dieses indifferente Verhalten bedingt bei ihnen die leichte Bildung von komplexen Verbindungen mit andern Molekeln, die besonders am Kobalt, Nickel, Rhodium, Platin und Iridium studiert sind, und zur Aufstellung der Wernerschen Koordinationstheorie Veranlassung gaben. Dazu gehören z. B. die Komplexe des Kobaltichlorids und Kobaltinitrits mit 6, 5, 4 oder 3 Mol. Ammoniak oder andern Neutralteilen, die folgendermaßen formuliert werden:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3 \text{Cl}_3]$; ferner Kaliumchloroplatinat, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, formuliert als komplexes Salz $(\text{PtCl}_6)\text{K}_2$, oder Kaliumkobaltinitrit $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_2$, komplex formuliert als $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$.

Das ziemlich edle Verhalten der Elemente dieser Gruppe, welches geringere Bindungsfestigkeit der angelagerten anderen Stoffe bedingt, verknüpft mit ihrem wenig ausgesprochenen Charakter, der sowohl positiv, als negativ zu reagieren, d. h. bald negative, bald auch positive Elemente oder Elementgruppen

anzulagern gestattet und durch hohe Valenz große Variationen in der Bindungsfähigkeit ermöglicht, ist vielleicht der Grund zu der merkwürdigen Eigenschaft dieser Gruppe, durchweg katalytisch zu wirken. Besonders Platin, Eisen, Nickel, Osmium und Iridium zeigen diese Eigenschaft. Katalyse ist die Beschleunigung einer langsam verlaufenden Reaktion durch einen Stoff, den Katalysator, der aus der Reaktion unverändert hervorgeht, scheinbar also nur durch seine Gegenwart, durch „Kontakt“ mit den reagierenden Stoffen gewirkt hat. Daher können durch Katalyse nur Reaktionen beschleunigt, nicht herbeigeführt, d. h. im Gleichgewichtszustand verändert werden, weil der Energieumsatz sich durch den Katalysator nicht ändert. Der merkwürdige Widerstand, den viele Stoffe ihrem Umsatz bis zum Gleichgewicht entgegenstellen, kann bei festen oder flüssigen Stoffen auch durch genügend feine Verteilung überwunden werden und allgemein durch Temperatursteigerung. Was aber beispielsweise für die momentane Vereinigung von Knallgas, einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff (oder auch Leuchtgas), wie es zum autogenen Schweißen von Stahl verwendet wird, erst eine Temperatursteigerung auf über 700° tut, das bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur als Katalysator feinverteiltes metallisches Platin, Platinschwamm, und in den Gas selbstzündern (auch dem alten Döbereinerschen Feuerzeug), wird von dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht: Die Reaktionsenergie der Vereinigung von Luft und Leuchtgas bringt eine Platinschwammplatte zum Glühen. Sie ist von sehr dünnen Platindrähten umgeben, deren großer Widerstand infolge geringer Dicke die Wärmeabstrahlung vermindert, so daß durch ihre hohe Temperatur das Gasgemisch sich daran entzündet. Auch in dem technisch hochbedeutenden „Kontaktprozeß“ wird durch feinverteiltes Platinmetall die Vereinigung von Röstgas bewirkt, d. i. ein Gemisch von Schwefligsäure und Luft, wie es beim Abrösten von Erzsulfiden, z. B. Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende, entsteht. Dabei bildet sich Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid, das mit Wasser wie alle Säureanhydride die Säure selbst, Schwefelsäure, H_2SO_4 , gibt:



Die Ursache dieser merkwürdigen Katalysatorwirkungen kann ganz verschiedenartig sein, je nach Reaktion und Kontaktmittel. Zuweilen ist es die schnell wechselnde Veränderung in dem einen und darauf im entgegengesetzten Sinne, also bei Oxydationen z. B. Oxydbildung des Katalysators und Wiederreduktion des Oxyds durch die sauerstoffaufnehmende Substanz, welche beiden Vorgänge dann schneller verlaufen, als die direkte Oxydation des Reduktionsmittels durch den Sauerstoff. Zuweilen ist es aber nur die Adsorption eines Reagenz an der großen Oberfläche des fein verteilten Katalysators, welche an dieser Stelle eine hohe Konzentration des Reagenz bedingt, deren günstiger Einfluß auf die Geschwindigkeit eines Vorgangs zahlenmäßig aus der chemischen Kinetik bekannt ist.

Zwischen dieser letzten 8. Gruppe des periodischen Systems mit hochwertigen Elementen, die in der Überosmiumsäure, OsO_4 , und im Ruthenium-

VIII

tetroxyd, RuO_4 , die Maximalvalenz 8 zeigt, und der ersten Anfangsgruppe der Alkalimetalle, die in der Regel und typisch einwertig auftreten, muß folgerichtig eine Gruppe stehen mit der Wertigkeit 0, zugleich als Übergang von den negativsten Elementen Fluor, Chlor, Brom, Jod, mit den relativen Atomgewichten 19, 35, 80, 127, zu den positivsten, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, mit den Atomgewichten 23, 39, 85, 133. Sie ist in der Tat in der Atmosphäre als Gruppe der Edelgase gefunden worden: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon mit den relativen Atomgewichten 4, 20, 40, 83, 131. Die Unstimmigkeit, daß hierbei das Argon mit dem Atomgewicht 40 zwischen Chlor und Kalium mit den Atomgewichten 35 und 39 zu stehen kommt, wie auch Tellur mit dem Atomgewicht 127,5 vor dem Jod mit dem Atomgewicht 126,9 steht, läßt sich dadurch vielleicht erklären, daß das periodische System zur Grundlage nur eine einzige, wenn auch sehr eindeutige und wichtige Eigenschaft, das Atomgewicht hat, etwa wie das Linnésche System der Pflanzen nur die Staubgefäße berücksichtigt, während ein natürliches System möglichst der Ausdruck der Gesamteigenschaften sein sollte. Es werden daher neuerdings aus den Konstanten verschiedener Eigenschaften kombinierte Werte — neben dem Atomgewicht noch spez. Gewicht und Schmelzpunkt — als Grundlage eines andern Systems der Elemente vorgeschlagen.

Die Kolloide. Ein Mittelding zwischen der wahren Lösung, dem Gemenge im allerweitesten Sinne, und dem sinnfälligen Gemisch der Suspension ist der Kolloidzustand der Stoffe. In diesem sind im allgemeinen die „gelösten“ Teilchen größer als bei den Lösungen, aber kleiner als bei Suspensionen, selbst im besten Mikroskop als solche nicht sichtbar, wie auch bei Lösungen, wohl aber deutlich erkennbar und zwar in der Komplementärfarbe durch starke Seitenbeleuchtung und gleichzeitige Vergrößerung im Ultramikroskop. Bei diesem macht der an den Kolloidteilchen oftmals reflektierte und abgelenkte Anteil des beleuchtenden Lichtbündels diese Teilchen auf dunklem Grunde als gleichartige Lichtscheibchen verschiedener Helligkeit sichtbar, allerdings ohne ein Bild von ihrer Gestalt und Größe zu geben. Die Übergänge von mikroskopisch noch eben wahrnehmbaren Suspensionen zu wahren Lösungen mit unsichtbaren Teilchen, die man als Amikronen bezeichnet, bilden die Submikronen der völlig klar durchsichtigen kolloiden oder Pseudolösungen. Ihre abweichende Eigenschaft im Vergleich zu den Lösungen ist bei manchen Stoffen bedingt durch ihr besonders hohes Molekulargewicht, bei andern Kolloiden im Vergleich zu Suspensionen durch besonders feine Verteilung, da der Durchmesser ihrer Teilchen oft weniger als $\frac{1}{1000}$ mm beträgt. Die kolloiden Metallösungen, die z. B. durch Verstäubung der Metalle im Lichtbogen oder durch ultraviolettes Licht entstehen, wie das rote und braune Platin, blaues oder rotes Gold, auch Sulfide, wie das gelbe Schwefelarsen und braune Schwefelnickel, gehören zu diesen letzteren, den Suspensionskolloiden; Gelatine, Leim (colla), Eiweiß, kolloide

Kieselsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure zählen zu jenen ersteren, den Emulsionskolloiden.

Die Hauptdarstellung von Pseudolösungen beruht auf der wichtigsten Eigenschaft der Kolloide, die auch zur Entdeckung dieser besonderen Körperklasse führte (Graham 1862), nämlich infolge der geringeren Beweglichkeit ihrer größeren Teilchen durch eine poröse Membran von anderen Kolloiden, wie Pergamentpapier, Kautschuk z. B., unvergleichlich langsamer in eine Außenflüssigkeit zu diffundieren wie die anderen Stoffe, die als Kristalloide bezeichnet werden, weil sie in festem Zustande viel leichter kristallisiert zu erhalten sind, als jene, die aus den Kolloidlösungen meist amorph sich abscheiden. Mit dieser geringen Diffusionsfähigkeit hängt auch die abnorm geringe Gefrierpunktserniedrigung zusammen, die ein Lösungsmittel durch Kolloide erfährt, und aus welcher ihr großes Molekulargewicht gefolgert wurde. Als Dialyse bezeichnet man diesen Diffusionsvorgang zur Trennung der zwei Klassen so verschiedenen Zustandes. Die Fähigkeit, eine Pseudolösung zu bilden, erhalten die Kolloide durch die reibungselektrische Ladung, die sie in einem Dielektrikum, z. B. Wasser oder Alkohol, aufnehmen, das sich dabei dann selbst und zwar meist positiv auflädt, und die sich dadurch offenbart, daß die Teilchen mit einem durch die Lösung fließenden elektrischen Strom wandern und an der Elektrode, meist der Anode, entladen werden, d. h. „ausflocken“. Diese Kataphorese oder Elektroendosmose ist zur Entwässerung kolloiden Torfs und anderer Materialien auch technisch wertvoll geworden.

In Lösung bezeichnet man die Kolloide als Sole, Hydrosol und Alkosol, je nach dem Dispersionsmittel (Wasser, Alkohol), und als Gele, Hydrogel, Alkogel usw., nach der Ausflockung, also im festen Zustand.

Die Flockung kann auch bewirkt werden durch Vergrößerung der Leitfähigkeit des Dispersionsmittels durch Erhitzen oder durch seine Überführung in den festen Zustand, Gefrierenlassen, und durch erneutes Schmelzen des Lösungsmittels. Das so ausgeflockte Gel der Suspensionskolloide läßt sich meist nicht ohne weiteres wieder in das Sol überführen, es ist dann irreversibel; die hydrophilen oder Emulsionskolloide dagegen sind reversibel. Doch läßt sich auch hier die Grenze zwischen beiden Kolloidklassen keineswegs scharf ziehen. So kann man das ausgeflockte kolloide Wolframmetall durch abwechselndes „Anätzen“ mit Lauge und Säure leicht in das Sol zurückverwandeln, was teilweise zur Herstellung des Wolframfadens in den elektrischen Metallfadenlampen Verwendung findet. Ausgeflockt werden die Sole auch durch die entgegengesetzte Ladung der Ionen von Elektrolyten, z. B. Salzen, die dabei adsorbiert werden und mit ausfallen. Spuren genügen oft dazu, während ein Überschuß zuweilen wieder zur Solbildung führt. Freilich sind die hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten sehr kompliziert und noch nicht geklärt. In reinstem elektrolytfreiem Wasser entstehen Pseudolösungen leicht, was der Chemiker beim Auswaschen von Niederschlägen mit destilliertem Wasser häufig beobachtet. Auch entgegengesetzt geladene Kolloide vermögen einander in das Gel überzuführen, indem sie gemeinsam ausflocken als Kolloid-

verbindung beider, und auch hier bedingt ein Überschuß zuweilen wieder die gegenteilige Solbildung eines Gels. Die Ausflockung eines Sols z. B. durch Elektrolyte wird dadurch oft verhindert, die Solbildung sogar mancher als Kristalloide ausgezeichneter Salze durch solche „Schutzkolloide“ ermöglicht, z. B. die eines Alkosols von Kochsalz bei Gegenwart von Eiweißstoffen, und vieler Metallhydrosole, wie die von Gold, Silber, Platin, durch Reduktion der Metallsalze in einer Gelatinelösung.

Die ausgeflockten Gele enthalten viel von dem Dispersionsmittel homogen gebunden, wie eine chemische Verbindung, aber nicht in stöchiometrischem nur sprunghaft veränderlichem Verhältnis, sondern kontinuierlich in Menge und Eigenschaften sich ändernd. So geben die aus Wasser geflockten Hydrogele von Tonerde, Eisenoxydhydrat, Kieselsäure usw. ganz allmählich ihr Wasser ab mit kontinuierlich verminderter Dampfspannung, die schließlich außerordentlich gering wird, so daß erst bei mehr als 500° die letzten Reste Wasser in kürzerer Zeit zu entfernen sind. Mit dem Wasserverlust, der freiwillig und selbst unter Wasser vor sich geht, ändert sich kontinuierlich die Reaktionsfähigkeit der Kolloide mit andern Stoffen, sie „altern“, und man bezeichnet diese Art von Verbindungen als Adsorptionsverbindungen, um ihr von chemischen Verbindungen abweichendes Verhalten zu charakterisieren. Viele amorphe Substanzen, kristallisierte Stoffe höchst selten, verhalten sich so, wie sonst nur Lösungen dies tun, und man faßt diese festen Systeme daher auch als feste Lösungen auf. In der Tat werden die hydrophilen Hydrosole beim Eindampfen zu Gallerten, die, wie Gläser, erstarrten Lösungen gleichen.

Die Chemie der Kolloide oder dispersen Systeme ist erst in jüngster Zeit ausgebaut und, da die organischen Stoffe in Tier- und Pflanzenwelt sich fast nur im Kolloidzustande befinden, von größter Bedeutung. Das Färben von Stoffen, das Gerben von Leder, die Verarbeitung von Kautschuk, das Waschen mit Seife, die Reinigung von Abwässern durch Filtration, und viele andere Zweige der chemischen Technik von Rohprodukten und Kunsterzeugnissen haben Kenntnis der Kolloidchemie zur Voraussetzung für jeden Fortschritt.

Die Analyse. Der Nachweis der Zusammensetzung eines Stoffes oder Stoffgemenges wird durch die qualitative Analyse erbracht, die zu einem Gange zusammengefaßt ist, in welchem neben- und nacheinander die wichtigsten Elemente und Elementgruppen erkannt werden. Dies kann geschehen durch charakteristische physikalische Eigenschaften nach vorgängiger Abscheidung, z. B. bei Jod in Jodsalzen nach seiner Abscheidung mittels Chlor durch die blaue Farbe seiner Verbindung mit Stärke oder die violette Farbe seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff. — Natriumverbindungen färben beim Verdampfen in einer Flamme diese gelb, Strontiumverbindungen rot, Baryumverbindungen grün u. a. m. Dies farbige Gesamtlicht erweist sich aus mehreren Lichtarten zusammengesetzt, die durch einen Spalt in den Spektralapparat eintretend und von einem Prisma in die einzelnen Lichtarten zerlegt, sich als verschiedenfarbige Linien darstellen, Spaltbilder des Apparates, von zahlenmäßig auf einer Skala zu fixierender

charakt
werden
halten.
elektro
von Cl
entsteh
lich ist
dissozi
sulfat,

D
wiesen
den St
von b
denen
berech

E
Menge
als Chl
(Atomg
Chlor
in Pro

D
dieser
mend
elektr
Metal

I
Subst
Reag
Lösun
men,
denen
zur
des i
malg

Norm
Norm
gewic
H₂SO
gelös
enthä

charakteristischer Lage: Spektralanalyse (Bunsen und Kirchhoff). — Meist werden die Stoffe erkannt durch ihr charakteristisches chemisches Verhalten. So wird das Chlorion der Salzsäure und des Kochsalzes wie aller elektrolytisch dissoziierten Chloride durch den weißen käsigen Niederschlag von Chlorsilber erkannt, der mit dem Silberion aller dissoziierten Silbersalze entsteht, in Salpetersäure unlöslich, in gewissen anderen Reagenzien aber löslich ist. Das Sulfation aller dissoziierten Sulfate wird durch Baryumion aller dissoziierten Baryumsalze als säureunlöslicher weißer Niederschlag, Baryumsulfat, gefällt und dadurch erkannt usf.

Die quantitative Analyse hat die Mengenbestimmung der nachgewiesenen Einzelstoffe zur Aufgabe, die sie dadurch löst, daß die zu bestimmenden Stoffe direkt zur Abscheidung und Wägung gebracht oder doch in solche von bekannter und konstanter Zusammensetzung übergeführt werden, aus denen sich nach dem Gesetz der konstanten Proportionen die fragliche Substanz berechnen läßt.

Beispiel: Zur Bestimmung von Chlor in einem Chlorid wird in einer gewogenen Menge von a g Substanz nach der Lösung in Wasser mit gelöstem Silbernitrat das Cl^- als Chlorsilber (AgCl) gefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen; es sei b g. Auf 108 als Chlorsilber (AgCl) gefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen; es sei b g. Auf 108 (Atomgewicht) g Silber kommen je 35,5 (Atomgewicht) g Chlor in der Verbindung Chlorsilber (AgCl). In der untersuchten Substanz sind daher $\frac{35,5}{108 + 35,5} \cdot \frac{b}{a} \cdot 100$ Chlor in Prozenten.

Diese Art der Analyse heißt Gewichtsanalyse. Eine besondere Abart dieser gravimetrischen Methode, die Elektroanalyse, scheidet die zu bestimmenden Metalle einer Substanz, soweit dies bequem zugänglich ist, durch den elektrischen Strom auf einer Elektrode ab und bringt so das Metall oder Metalloxyd nach dem Trocknen direkt zur Wägung.

In der Maßanalyse wird die zur Umwandlung einer zu ermittelnden Substanz in eine andere nach stöchiometrischen Gesetzen notwendige Menge Reagenz dem Volumen nach gemessen, wodurch viel Zeit erspart wird. Die Lösungen enthalten im Liter gelöst ein Äquivalentgewicht des Reagenz in Grammen, bezogen auf den wirksamen Bestandteil, so daß gleiche Volumina verschiedener Reagenzien einander chemisch äquivalent sind, sich gegenseitig gerade zur Reaktion verbrauchen. Solche Lösungen heißen normal, das Gewicht des im Liter gelösten Stoffes daher auch anstatt Äquivalentgewicht das Normalgewicht.

Beispiel: a g einer schwefelsäurehaltigen Substanz verbrauchen b ccm einer Normallösung Kalilauge oder Natronlauge. Diese Menge ist natürlich äquivalent b ccm Normallösung Schwefelsäure, welche also im Liter das Normalgewicht oder Äquivalentgewicht an Schwefelsäure enthält. Da zwei einwertige H^+ in einem Mol Schwefelsäure H_2SO_4 wirksam sauer sind, so ist das Normalgewicht, welches im Liter Normallösung gelöst wäre, gleich dem halben Molekulargewicht, = $98/2$ g und die untersuchte Lösung enthält daher $\frac{b \cdot 0,049 \cdot 100}{a}$ Schwefelsäure in Prozenten.

Gasanalyse.

Aus einem Gemenge von Gasen werden die einzelnen Bestandteile am bequemsten durch Absorptionsmittel herausgenommen, aus der Volumendifferenz wird dann auf das Volumen des absorbierten Gases und daraus auf sein Gewicht geschlossen. Kohlensäure wird durch Kalilauge absorbiert unter Bildung von Kaliumkarbonat, Sauerstoff durch alkalische Pyrogalllösung oder durch Phosphor bei Gegenwart von Wasser unter Oxydation dieser Stoffe, Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung, Wasserstoff durch fein verteiltes (kolloides) Palladium usf.

Bei der Elementaranalyse der organischen Substanzen, welche wenig oder gar nicht ionisiert sind, werden nach vorheriger gewaltsamer Zerstörung des Molekulargefüges in geschlossenen Apparaten durch Verbrennung mit Sauerstoff, konzentrierter Salpetersäure oder durch Glühen mit Sauerstoff abgebenden Oxyden, z. B. Kupferoxyd, die einzelnen Elemente — es handelt sich meist nur um Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel — aus der Menge entstandener Verbrennungsprodukte, Kohlensäure, Wasser, Schwefelsäure bestimmt oder direkt als Element gemessen, wie der Stickstoff, der als Gas dabei entwickelt werden kann. Der Sauerstoff wird aus der Differenz berechnet.

I
sind
eine
Elem
des V
stoff
diese
S
durch
proze
89%
dati
Wass
und
und
der
küns
Lebe
langs
durch
Verb
Oxyl
der
verw
erwa
brau
als
phyl
dur
von

hat
jetzt
den
in W
der

dam
1890