

## *Erste Abteilung: Allgemeine Chemie.*

### *I. Stöchiometrie.*

Die allgem. Stöchiometrie (S. 3) betrachtet die Gesetze, nach denen chem. Vorgänge in quant. Richtung erfolgen, ferner die aus diesen Gesetzen ableitbaren Theorien über den chem. Aufbau u. über die gemeinsamen chem. u. physik. Eigensch. der Stoffe, sowie die Beziehungen zwischen diesen Eigensch. u. daher auch die für chem. Vorgänge wichtigen physik. Eigensch. der Stoffe in ihren versch. Formarten u. Lösungsarten.

Die spezielle Stöchiometrie lehrt die Anw. der aus der quant. Zusammenstellung der Stoffe abgeleiteten Gesetze zu chem. Berechnungen.

#### *Einfache Stoffe und zusammengesetzte Stoffe.*

Alle in der Natur vorhandenen homogenen Stoffe lassen sich einteilen in zusammengesetzte u. einfache Stoffe.

Zusammengesetzte Stoffe oder Verbindungen heißen solche homogene Stoffe, die durch chem. Vorgänge noch in Stoffe zerlegbar sind, welche in ihren Eigensch. unter sich u. auch von den der chem. Zerlegung unterworfenen Stoffen verschieden sind. (Stoffgemenge s. S. 1).

Einfache Stoffe oder Elemente (auch Urstoffe oder Grundstoffe) heißen solche Stoffe, welche durch chem. Vorgänge weder weiter zerlegt, noch erzeugt, zerstört oder umgewandelt werden können (Selbsterstörung von Elementen s. Radiochemie).

Durch chem. Vereinigung von zwei oder mehr ungleichartigen Elementen entstehen Verb.; bei dieser Vereinigung verschwinden die charakt. Eigensch. der einzelnen Elemente ganz oder teilweise, indem zusammenges. Stoffe mit neuen Eigensch. auftreten. Ferner können neue Verb. entstehen, indem sich Verb. mit Elementen oder mit anderen Verb. chem. vereinigen.

Elemente bleiben bei chem. Vorgängen ihrer Natur nach unverändert, was sich dadurch zeigt, daß sie sich aus ihren Verb. wieder auf chem. Wege abscheiden lassen u. daß gewisse Zahlenwerte der Verb. als die Summe der Zahlenwerte der sie bildenden Elemente erscheinen.

Alle bis jetzt bekannten, teils in der Natur vorkommenden, teils künstlich erzeugten etwa 40 000 anorg. u. etwa 190 000 org. Verb. werden aus den in u. auf dem Erdball sicher erkannten 87 Elementen gebildet, die Lebewesen u. die für diese unentbehrlichen Verb. jedoch nur von 14 Elementen, nämlich von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Fluor, Chlor, Jod, Phosphor, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen.

Alle Elemente sind in drei Formarten, d. h. fest, flüssig u. gasförmig bekannt; die in der Natur frei vorkommenden Elemente treten aber hier fast nur in einer dieser Formarten auf u. zwar 10 gasförmig, 2 flüssig, die anderen fest.

Etwa ein Drittel der Elemente kommt in der Natur gebunden u. frei vor, alle anderen nur gebunden.

Einige Elemente sind allgemein verbreitet, z. B. ist Sauerstoff frei in der Luft, gebunden im Wasser u. in der Erdrinde enthalten; andere Elemente, z. B. Germanium, Gallium, kommen nur an einigen Orten u. in sehr geringer Menge vor, wieder andere, z. B. Helium, Niton, Radium finden sich



an vielen Orten, aber nur in Spuren, viele radioakt. Elemente (s. Radiochemie) kommen nur in nichtwägbaren Mengen vor.

In der Luft sind 7 Elemente ungebunden, im Meerwasser etwa 30 chem. gebunden gefunden worden, während alle Elemente in der Erdrinde, u. zwar vorwiegend chem. gebunden vorkommen.

Erdrinde u. Meerwasser werden zusammen zu 99 Prozent aus 9 Elementen gebildet, nämlich aus 50 Sauerstoff u. aus

25,1 Silicium 5,1 Eisen 2,5 Magnesium 2,2 Kalium

7,4 Aluminium 3,5 Calcium 2,2 Natrium 1,0 Wasserstoff.

Alle anderen 79 Elemente machen zusammen nur 1 Proz. von Wasser u. Erdrinde aus, kommen also einzeln nur in Zehntel- bis Hundertstelproz. vor.

Da das spezif. Gew. des Erdballs 5,6 ist, das der krist. Gesteine der Erdrinde aber 2,5, so müssen im Erdinnern die schweren Elemente vorwiegen; unbekannte Elemente sind darin kaum vorhanden, da niemals in den Produkten vulkan. Ausbrüche solche gefunden wurden.

Auch die anderen Weltkörper bestehen, wie die Spektralanalyse (s. diese) u. die chem. Analyse der Metcore zeigt, aus den gleichen Elementen wie der Erdball, doch finden sich auf ihnen noch zwei auf dem Erdball nicht gefundene Elemente, das Coronium in der Sonnenkorona u. das Asterium (Nebulium) in den Nebelflecken der Fixsterne.

### Chemische Vorgänge.

Die Vorgänge der Stoffveränderung heißen chem. Vorgänge oder chem. Prozesse oder chem. Umsetzungen oder chem. Reaktionen (reaktio Gegenwirkung) im weiteren Sinne.

Eingehend mit den Arten, dem Verlauf u. der Ursache chem. Vorgänge beschäftigt sich die Verwandtschaftslehre (S. 3).

Chem. Vorgänge, welche die Erkenn. best. Stoffe ermöglichen, heißen chem. Reaktionen im engeren Sinne; die zur Erkenn. dieser Vorgänge dienenden Stoffe heißen Reagenzien.

An chem. Vorgängen können sich Elemente u. Verb. beteiligen, jedoch ist ihre Verbindungsfähigkeit sehr versch.; z. B. bilden die 6 Elemente Niton, Argon, Helium, Krypton, Neon, Xenon keine Verb., viele Elemente verbinden sich nur mit einigen anderen Elementen, während wieder andere gegen sehr viele andere Elemente das größte Vereinigungsbestreben zeigen.

Manche Verb. sind sehr widerstandsfähig gegen jede Änderung ihrer Zusammensetzung, andere Verb. sind nur unter besonderen Umständen beständig, u. zwischen diesen Arten existieren alle möglichen Übergänge.

Jeder chem. Vorgang ist eine Verbindung oder Zerlegung der beteiligten Stoffe; im allgemeinen unterscheidet man aufbauende oder synthetische Vorgänge, bei welchen kompliziertere Stoffe aus einfacheren entstehen, u. zerlegende oder analytische Vorgänge, bei welchen einfachere Stoffe (bzw. Urstoffe) aus komplizierteren Stoffen entstehen; im speziellen kann man je nach den Veränderungen, welche die beteiligten Stoffe erleiden, zahlreiche Arten chem. Vorgänge unterscheiden.

#### 1. Chemische Verwandtschaft.

Die Ursache der chem. Vorgänge zwischen aufeinander einwirkenden Stoffen ist eine zwischen ihnen wirkende Anziehungskraft, die chem. Affinität oder chem. Verwandtschaft (s. S. 12), welche auch die Elemente in den entstandenen Verb. zusammenhält; dieselbe unterscheidet sich von anderen anziehenden



Kräften, z. B. von der Schwerkraft, dem Magnetismus, dadurch, daß sie nur auf geringe Entfernung wirkt, weshalb Stoffe, die sich chemisch verbinden können, in gegenseitige innige Berührung zu bringen sind.

Man nimmt an, daß alle chem. Vorgänge, welche durch äußere Einflüsse stattfinden, auch ohne diese eintreten können, sich aber dann infolge ihres äußerst langsamen Verlaufs (d. h. infolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit, s. diese) der Wahrnehmung entziehen.

Äußere Einflüsse ändern daher nur die Reaktionsgeschwindigkeit, denn da die chem. Affinität für jedes Element eine best. unabänderliche Größe sein muß, so ist deren Steigerung nur eine scheinbare.

Mit abnehmender Temp. um je  $10^0$  vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeit (s. diese) um je das Doppelte; erhitzt man Knallgas auf  $700^0$ , so geht es vollständig in Wasser über ( $H_2 + O = H_2O$ ); erhitzt man es aber nur auf  $500^0$ , so wird erst in 50 Minuten 0,15 von seinem Volum in W. verwandelt u. bei  $490^0$  würde es also 100 Minuten dauern bis 0,15 des Knallgases in W. verwandelt sind; für  $10^0$  berechnet sich hieraus eine Dauer von  $10^{12}$  Jahren, d. h. man muß annehmen, daß Reaktionen, die bei hoher Temp. erfolgen, auch bei gew. Temp. stattfinden, aber so langsam, daß sich der Vorgang der Beobachtung entzieht.

Über die Affinitätsgröße der einzelnen Elemente ist wenig bekannt; die frühere Annahme, daß die bei einem chem. Vorgang frei werdende Wärmemenge ein Maß für die chem. Affinität sei, trifft nicht immer zu, auch verlaufen viele chem. Vorgänge unter Wärmebindung.

Der Verlauf chem. Vorgänge ist eben noch von anderen Bedingungen abhängig wie von der chem. Verwandtschaft; da aber diese die Ursache chem. Vorgänge ist, so wird alles, was eine chem. Verbind. unterstützt, auch die chem. Verwandtschaft unterstützen, u. alles, was eine chem. Zersetzung unterstützt, auch die chem. Verwandtschaft vermindern.

Die Bezeichnung chem. Affinität oder Verwandtschaft ist irreführend, da nicht verwandte sondern am meisten voneinander verschiedene Elemente sich am leichtesten verbinden. Chem. Affinität u. chem. Energie s. letztere, chem. Affinität u. Elektronen s. Aufbau der Atome.

## 2. Beeinflussung chem. Vorgänge.

Chem. Vorgänge finden nur statt, wenn Stoffe sich innig berühren, weshalb deren Formart von Bedeutung ist, d. h. es wirken gasförmige oder flüss. (bzw. geschmolzene oder gelöste) oder feingepulverte Stoffe leichter aufeinander wie massige; z. B. sind Metalle in Stücken gegen Säuren widerstandsfähiger als in Pulverform.

Jedoch beruht die vermehrte Reaktionsfähigkeit gewisser in W. gelöster Verb. (der Elektrolyte) nicht auf innigerer Berührung der Stoffteilchen, sondern auf deren chem. Spaltung in reaktionsfähigere Teilehen (Jonen).

Vielfach erfolgt selbst bei innigster Berührung der Stoffe kein chem. Vorgang, sondern derselbe muß erst bewirkt werden durch kurze, oft aber auch durch andauernde Zufuhr von Wärme, Licht, Elektrizität, mech. Arbeit, wobei diese Energien in chem. Energie übergehen (s. Verwandtschaftslehre) oder durch Anwesenheit sog. Katalysatoren oder durch den naszierenden Zustand der betr. Stoffe.

Erwärmung bewirkt meist Verbindung; anderseits kann beim Erwärmen über best. Grenzen wieder Zerfall der Verb. eintreten (s. Merkurioxyd u. Wasser); manche Verb. zerfallen schon beim schwachen Erwärmen in einfachere Stoffe; oft wirkt auch Wärme, indem sie Stoffe zum Schmelzen oder Vergasen, also in innigere Berührung bringt.



Auch Temperaturerniedrigung kann zuweilen chem. Vorgänge bewirken (s. Natriumsulfat).

Licht kann Verbindung oder Zersetzung bewirken (s. Chlorknallgas).

Elekt. Funken u. elekt. Flammenbogen bewirken nur durch ihre hohe Temp. Verbindung oder Zersetzung (s. Stickoxyd u. Ammoniak).

Elekt. Ströme bewirken nur eine Trennung der schon durch andere Kräfte getrennten Bestandteile (der Ionen) gewisser gelöster oder geschmolzener Verb. (der Elektrolyte, d. h. der Säuren, Basen und Salze).

Dunkle elekt. Entladung bewirkt Zerlegung oder Verb. (s. Ozon).

Mechan. Erschütterung (Stoß, Druck, Reiben) bewirkt Zerlegung (meist unter Explosion, s. Chlorstickstoff) oder Verb. (s. Merkurisulfid).

Oft ist hier vermehrte Innigkeit der gegenseitigen Berührung der Stoffe oder die in Wärme verwandelte mech. Arbeit die Ursache des chem. Vorgangs.

Geringe Mengen gewisser Stoffe bewirken chem. Vorgänge, ohne dabei selbst wahrnehmbar verändert zu werden.

Solche Stoffe heißen Katalysatoren oder Kontaktstoffe u. ihre Wirkung Katalyse oder Kontaktwirkung; z. B. verbindet sich bei Gegenwart von Spuren feinverteilten Platinmetalls Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser u. zerfällt Wasserstoffperoxyd in Wasser u. Sauerstoff.

Ist ein chem. Vorgang durch Energiezufuhr eingeleitet, so geht er meist von selbst weiter, wobei stets Änderung des Wärmezustandes (Wärmeentwicklung, seltener Wärmeabsorption), sowie eine Änderung des Volums (also mech. Arbeit), stattfindet.

Auch Elektrizitäts- oder Lichtentw. (meist aus Wärme entstehend) kann auftreten oder mehrere dieser Energiearten nebeneinander; dieselben gehen aus der chem. Energie hervor, die sich dabei andauernd in die anderen Energien umsetzt, so daß dann der betr. chem. Vorgang ohne weitere äußere Energiezufuhr verlaufen kann.

Verb., die unter Energieabgabe entstehen, sind beständig u. werden erst zerlegt, wenn man ihnen die abgegebene Energie wieder zuführt. Verb., die nur durch dauernde Energiezufuhr entstehen, enthalten mehr chem. Energie als die sie bildenden Stoffe u. sind daher unbeständig.

Gesteigerte chem. Wirkung (s. S. 6) zeigen viele Elemente im Entstehungszustande oder naszierendem Zustande, d. h. im Augenblicke des Freiwerdens aus ihren Verb.; z. B. bleicht vorrätig gehaltener Sauerstoff Pflanzenfarben nicht, hingegen tut dies aus seinen Verb. freigemachter Sauerstoff bei sofortiger Anw. (Erklärung S. 12).

Chem. Vorgänge sind auch abhängig von der Menge der zuerst vorhandenen u. der sich bildenden Stoffe, d. h. von deren Konz. in der Raumeinheit (s. Chem. Gleichgew.); da unlöslich abgeschiedene oder als Gase entweichende Stoffe das Verhältnis der bei einem chem. Vorgang beteiligten Stoffe ändern, so ist eine etwaige Bild. unlösl. oder flüchtiger Stoffe von Einfluß auf den Verlauf eines chem. Vorgangs.

### Chemische Grundgesetze.

#### 1. Gesetz der Unzerstörbarkeit des Stoffes.

„Bei allen chem. Änderungen der Stoffe bleibt die Summe ihrer Massen, gemessen durch ihre Gewichte, konstant.“ Es erfolgt also bei chem. Vorgängen weder ein Verlust noch eine Neuschaffung eines Stoffes; das Gesamt-



gew. der bei einer chem. Verb. oder Zersetzung erhaltenen Stoffe ist stets gleich dem Gesamtgew. der den chem. Vorgang einleitenden Stoffe.

Der oberflächlichen Beobachtung scheint dieses Gesetz zu widersprechen, denn wenn z. B. eine Kerze verbrennt, so scheint Stoff zu verschwinden.

Die Untersuchung zeigt aber, daß sich gasförmige, nicht direkt wahrnehmbare Produkte (Kohlendioxyd u. Wasserdampf) bilden, u. daß die Gew. dieser Produkte genau dem Gew. der verbrannten Kerze + dem Gew. des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs der Luft entsprechen.

## 2. Gesetz der Unzerstörbarkeit der Energie.

„Bei allen Veränderungen der Stoffe oder ihrer Zustände kann die beteiligte Energie zwar andere Formen annehmen, die Summe der beteiligten Energien aber bleibt der absoluten Größe nach dabei unverändert.“ Die versch. Energiearten lassen sich quantitativ ineinander überführen (Erster Hauptsatz d. mechan. Wärmetheorie).

Die Wärmeenergie macht insofern eine Ausnahme, als dieselbe nicht quantitativ in eine oder mehrere andere Energiearten übergeführt werden kann, obwohl alle anderen Energiearten sich quantitativ in Wärmeenergie überführen lassen (Zweiter Hauptsatz der mech. Wärmetheorie, Carnot-Clausiuscher Satz, Prinzip der Abnahme der freien Energie).

In andere Energie überführbare Energie heißt freie, aktuelle oder kinetische Energie, nicht überführbare Energie heißt gebundene Energie; bei chem. Vorgängen die mit Wärmeentwicklung oder -verbrauch verknüpft sind, bleibt also ebenfalls ein Teil der Wärmeenergie gebunden, d. h. als Energie verlorene Wärmeenergie (Entropie), übrig.

Die freie Energie entspricht, da sie frei u. unbeschränkt in äußere Arbeit (lebendige Kraft, Wärmeenergie usw.) überführbar ist, der maximalen Arbeit, d. h. dem Maximum äußerer Arbeit welche irgendein Vorgang ohne Zufuhr äußerer Energie, also aus sich heraus, leisten kann.

Die mech. Wärmetheorie oder Thermodynamik, ursprünglich nur für die Beziehungen zwischen Wärmeenergie u. mech. Energie aufgestellt, umfaßt jetzt die gegenseitigen Beziehungen aller Energiearten; bei allen chem. Vorgängen erfolgen Änderungen der vorhandenen Gesamtenergie, welche vor allem auf dem veränderten Gehalt der chem. Energie beruhen.

## 3. Gesetz der konstanten Proportionen.

„Die Elemente vereinigen sich chem. miteinander zu Verb. nicht in beliebigen, sondern nur in ganz best., unabänderlichen Gewichtsverhältnissen.“ Jede best. Verb. enthält demnach, ganz unabhängig von ihrer etwaigen Bildungsweise, die sie aufbauenden Elemente stets in ganz best., unveränderlichen Gewichtsmengen, u. diese Konstanz der Gewichtsverhältnisse unterscheidet jede chem. Verb. scharf von einem mech. oder physik. Gemenge (S. 2).

Für alle Verb. sind die Verbindungsverhältnisse der sie aufbauenden Elemente erforscht; man hatte zuerst die bei der chem. Analyse oder Synthese einer Verb. in derselben gefundenen Gewichtsmengen der Elemente für 100 T. der Verb. berechnet, dann aber gesucht, den Verbindungsverhältnissen der Elemente dadurch einen klareren Ausdruck zu geben, daß man berechnete, welche Menge von jedem einzelnen Element sich mit ein u. derselben Menge eines best. als Einheit angenommenen Elements verbindet u. so das vorerwähnte Gesetz entdeckt.

Früher diente das Element Wasserstoff als solche Einheit, jetzt aber das Element Sauerstoff (s. S. 15).



Um einen Vergleich zwischen den früher u. den jetzt gebräuchlichen Verbindungsgewichten (Atomgewichten S. 21) zu erleichtern, wurde nachstehend nicht berechnet, wieviel sich von anderen Elementen mit 1 T. Sauerstoff, sondern wieviel sich mit 8 T. Sauerstoff verbindet.

Z. B. bestehen 100 T. Wasser stets aus 88,888 T. Sauerstoff u. 11,112 T. Wasserstoff, folglich verbinden sich mit 8 T. Sauerstoff 1,01 T. Wasserstoff, denn  $88,888 : 11,112 = 8 : x$  ( $x = 1,01$ ).

Durch solche Umrechnungen findet man z. B., daß sich von nachfolgenden Elementen mit 8 T. Sauerstoff verbinden:

1,01 T. Wasserstoff zu	9,01 T. Wasser
35,40 „ Chlor	43,40 „ Chloroxyd
3,00 „ Kohlenstoff	11,00 „ Kohlendioxyd
4,68 „ Stickstoff	12,68 „ Stickstofftrioxyd
31,80 „ Kupfer	39,80 „ Kupferoxyd

Kennt man die Gewichtsverhältnisse, in denen sich ein Element mit anderen Elementen vereinigt, so kennt man auch die Gewichtsverhältnisse, in denen diese anderen Elemente sich untereinander vereinigen.

Folglich werden sich z. B. 35,4 T. Chlor verbinden mit

1,01 T. Wasserstoff zu	36,41 T. Chlorwasserstoff
3,00 „ Kohlenstoff	38,40 „ Kohlenstofftetrachlorid
4,68 „ Stickstoff	40,08 „ Chlorstickstoff
31,80 „ Kupfer	67,20 „ Kupferdichlorid
100,00 „ Quecksilber	135,4 „ Quecksilberdichlorid

Die relativen Gewichtsverhältnisse, in denen sich die Elemente verbinden, heißen Verbindungsgewichte; sie sind auch die Gewichte, in welchen sich die Elemente bei chem. Vorgängen gegenseitig austauschen oder verdrängen (substituieren), also gleichen chem. Wert zeigen, weshalb sie auch Ersatz- oder Äquivalentgewichte heißen.

Z. B. scheidet aus einer Lös. von Quecksilberdichlorid ein Kupferstab bald alles Quecksilber ab u. es entsteht gelöstes Kupferdichlorid, wobei für je 100 T. Quecksilber 31,8 T. Kupfer in Lös. gehen.

Auch durch gleichstarke elekt. Ströme werden aus den Lös. stromleitender Verb. einfachere Bestandteile oder die aufbauenden Elemente derart abgeschieden, daß die in der gleichen Zeit abgeschiedenen Elemente zueinander in dem Verhältnis ihrer Äquivalentgew. stehen (Faradays Gesetz).

Z. B. werden gleichzeitig an den beiden Polen abgeschieden:

aus Wasser	8,0 T. Sauerstoff u.	1,01 T. Wasserstoff
„ Chlorwasserstoff	35,4 „ Chlor	u. 1,01 „ Wasserstoff
„ Kupferdichlorid	35,4 „ Chlor	u. 31,8 „ Kupfer
„ Quecksilberdichlorid	35,4 „ Chlor	u. 100,0 „ Quecksilber

#### 4. Gesetz der multiplen Proportionen.

Viele Elemente können sich miteinander in mehr als einem Gewichtsverhältnisse vereinigen, also mehrere Verb. bilden, was dem Gesetze der konstanten Proportionen zu widersprechen scheint; betrachtet man aber diese versch. Gewichtsverhältnisse näher, so findet man, daß sie stets ein ganzes Vielfaches der niedrigsten in Verb. tretenden Gewichtsmengen der betr. Elemente sind. Z. B. geben

4,68 ( $1 \times 4,68$ ) T. Stickstoff +	8 ( $1 \times 8$ ) T. Sauerstoff =	Stickstofftrioxyd
14,04 ( $3 \times 4,68$ ) „ „ +	8 ( $1 \times 8$ ) „ „ =	Stickstoffoxydul
14,04 ( $3 \times 4,68$ ) T. Stickstoff +	16 ( $2 \times 8$ ) T. Sauerstoff =	Stickstoffoxyd



14,04 (3×4,68) „ „ + 32 (4×8) „ „ = Stickstoffdioxyd  
 14,04 (3×4,68) „ „ + 40 (5×8) „ „ = Stickstoffpentoxyd

Da sich Elemente nur in best. Gewichtsverhältnissen verbinden oder vertreten, so muß dieses Gewichtsverhältnis auch erhalten bleiben, wenn zusammengesetzte Stoffe aufeinander einwirken. Z. B. geben

9,01 T. Wasser + 22 (2×11) T. Kohlendioxyd = 31,01 T. Kohlensäure.

Die Gesetze von den quant. Verhältnissen bei chem. Vorgängen bilden die Grundlage aller chem. Berechnungen (S. 4); z. B. verbinden sich 16 T. Schwefel mit 28 T. Eisen u. hieraus ergibt sich, daß zur Darst. von 100 Kilo Schwefeleisen 36,4 Kilo Schwefel u. 63,6 Kilo Eisen notwendig sind (44 Schwefeleisen: 16 Schwefel = 100 : 36,4), wodurch ein Verlust oder eine Beimengung von Schwefel oder Eisen durch Anw. anderer Gewichtsverhältnisse derselben vermieden wird.

Entspricht bei einem chem. Vorgang das Gewichtsverhältnis der aufeinanderwirkenden Elemente nicht dem Gesetze der konst. oder multiplen Proportionen, so bleibt der Überschuß der betr. Elem. ungebunden zurück.

Vorstehend angenommene Verbindungs- oder Äquivalentgew. (S. 30) den Elemente wurden früher den chem. Berechnungen zugrunde gelegt; da sich aber für zahlreiche Elemente, die sich mit versch. Gewichtsmengen eines andern Elements verbinden, versch. Verbindungsgew. berechnen lassen, so war man häufig über das für ein solches Element zu wählende Verbindungsgew. im Zweifel, den erst die Einführung der Atomgew. beseitigte.

Z. B. verbinden sich 4,68 T. Stickstoff mit 8 T. Sauerstoff zu Stickstofftrioxyd, sowie 14,04 (3×4,68) T. Stickstoff mit 32 (4×8 T.) Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd, folglich mit 8 T. Sauerstoff sowohl 4,68 T. als auch 3,51 T. Stickstoff, so daß beide Zahlen als Verbindungsgew. des Stickstoffs gelten können.

### 5. Gesetz der einfachen Volumverhältnisse.

„Gasförmige (bzw. unzersetzt vergasbare) Elemente u. Verb. vereinigen sich stets nach ganzzahligen Verhältnissen ihrer Volume u. die entstandene Verb. nimmt (in Gasform gemessen) ein Volum ein, das gleich ist der Summe der Volume der sich vereinigenden Stoffe oder in ganzzahligem Verhältnisse verkleinert ist (Gay-Lussac-Humboldtsches Gasvolumengesetz oder Gesetz der einfachen Volumverhältnisse).“ Z. B.

1 Vol. (1 × 1,01 T.) Wasserstoffgas + 1 Vol. (1 × 35,4 T.) Chlorgas geben  
 2 Vol. (36,41 T.) Chlorwasserstoffgas.  
 2 Vol. (2 × 1,01 T.) Wasserstoffgas + 1 Vol. (2 × 8 T.) Sauerstoffgas geben  
 2 Vol. (18,02 T.) Wasser in Gasform.  
 3 Vol. (3 × 1,01 T.) Wasserstoffgas + 1 Vol. (3 × 4,68 T.) Stickstoffgas geben  
 2 Vol. (17,07 T.) Ammoniakgas.

Das Gasvolumengesetz ist nur eine Übertragung des Gesetzes der konstanten u. multiplen Proportionen auf gasförmige Stoffe, denn es müssen sich verbindende Gasvolumen zueinander in demselben Gewichtsverhältnisse stehen, in welchem die in ihnen enthaltenen Stoffe in flüss. oder festen Zustand sich verbinden; auffallend ist aber das ganzzahlige Verhältnis der sich verbindenden Gasvolumen u. der in Gasform gemessenen Produkte, welches erst die Molekulartheorie erklärte (S. 17).

### Aufbau der Stoffe aus Atomen, Molekeln, Ionen, Elektronen.

Die allg. Naturwissenschaften erforschen zunächst die einzelnen Naturerscheinungen, dann suchen sie die diesen zugrunde liegenden Naturgesetze



zu ermitteln u. schließlich auch die Ursachen (Naturkräfte), welche die Naturerscheinungen u. Naturgesetze bedingen.

Da aber das eigentliche Wesen der Dinge mit den Sinnen nicht erfaßbar ist, so müssen darüber Vermutungen oder Hypothesen aufgestellt werden, welche die Ursachen der einzelnen Erscheinungen u. die Gesetze, nach denen sie erfolgen, zu erklären suchen.

Ist eine Hypothese auf die Mehrzahl der beobachteten Erscheinungen stets anwendbar, so wird sie zur Theorie.

Die Gesetze der konstanten u. multiplen Proportionen sind Tatsachen, aus denen vor 100 Jahren die Theorie der Atome u. Molekeln hervorging, welche alle Stoffe aus diesen bestehend annimmt; auch diese Theorie ist zur Tatsache geworden, denn die Existenz der Atome u. Molekeln ist jetzt experimentell bewiesen (S. 63).

Leptonik (leptos fein) heißt die Lehre von den Feinbauteilchen der Materie, den Molekeln, Atomen, Elektronen, Ionen, welche gemeinsam Leptone heißen.

### 1. Atome.

Zur Erklärung, daß von jedem Elemente nur eine best. Gewichtsmenge oder ein ganzes Vielfaches derselben an einem chem. Vorgange sich beteiligt, nimmt man an, daß die Elemente aus sehr kleinen Teilchen bestehen, welche sowohl mechanisch als auch chemisch nicht mehr weiter teilbar sind u. nennt dieselben Atome (atomos unzerscheidbar).

Die Atome desselben Elementes sind vollständig gleichartig, also auch von gleichem Gewicht u. gleicher Größe; die Atome versch. Elemente aber unterscheiden sich voneinander durch ihr versch. Gew. u. ihre versch. Größe (Daltons Atomtheorie).

Die Atomtheorie erklärt, daß, wenn z. B. ein Atom Stickstoff das Gew. 4,68 u. ein Atom Sauerstoff das Gew. 8 besäße, diese beiden Elemente sich nur in diesem Gewichtsverhältnisse vereinigen können, u. daß bei anderen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff die Gewichtsmenge des ersteren sich nur um die Zahl 4,68 oder ein Mehrfaches derselben, die Gewichtsmenge des Sauerstoffs sich nur um die Zahl 8 oder ein Mehrfaches derselben erhöhen kann; es beruht dies eben auf der Unteilbarkeit der Atome.

Nach den bisherigen Betrachtungen ist nicht zu entscheiden, ob die vorhergehend gebrauchten Äquivalent- oder Verbindungsgew. stets auch die Atomgew. ausdrücken; bestände z. B. Wasser aus 1 Atom Wasserstoff u. 1 Atom Sauerstoff, so würde das Atomgew. des Wasserstoffs = 1,01 sein, wenn das als Grundlage dienende Atomgew. des Sauerstoffs = 8 angenommen wird; es kann aber das Wasser auch aus 2 Atomen Wasserstoff u. 1 Atom Sauerstoff aufgebaut sein, in welchem Falle das Atomgew. des Wasserstoffs nur die Hälfte seines Äquivalentgew., also 0,505, betrüge (s. S. 22).

Ferner können für viele Elemente versch. Verbindungsgew. angenommen werden (S. 10), während jedes Element nur ein Atomgew. haben kann.

Es ist also durch die quantitative chem. Analyse allein nicht möglich, die Atomgew. der Elemente festzustellen, sondern es müssen physik. Methoden zur Milhilfe genommen werden.

Über die Existenz von gleichen Elementen, deren Atome versch. Gewicht haben u. von versch. Elementen, deren Atome gleiches Gewicht haben s. Isotopie.

### 2. Molekeln.

Denkt man sich eine chem. Verb. durch mech. Kräfte in schließlich nicht weiter teilbare, kleinste Teilchen zerlegt, so werden diese gleichartigen kleinsten Teilchen immer

oxyd  
entoxyd  
rbinden  
bleiben,

säure.  
chem.  
ungen  
s ergibt  
3,6 Kilo  
vodurch  
h Anw.

ler auf-  
ultiplen  
zurück.  
30) den  
da sich  
ändern  
ar man  
ew. im

ckstoff-  
u Stick-  
Stick-  
önnen.

ite u.  
nissen  
sform  
olume  
rhält-  
olum-  
Z. B.  
geben

geben  
geben

r kon-  
nüssen  
ltnisse  
en Zu-  
er sich  
es erst

onen.  
Natur-  
gesetze



noch aus einer Gruppe von Atomen bestehen, welche Molekel (molecula kleine Masse) oder Molekül (französ.) heißt; die Molekel einer Verb. ist nur durch chem. Kräfte weiter in ungleichartige kleinste Teilchen, die Atome, zerlegbar.

Z. B. ist eine Mol. Chlornatrium durch mech. Kräfte nicht weiter zerlegbar, durch chem. Kräfte aber noch in 1 Atom Natrium u. 1 Atom Chlor.

Molekeln sind die kleinsten, frei existierbaren Teilchen einer Verb., aber auch eines Elements (s. unten).

Durch Zusammenlagerung (Aggregation) der Mol. eines Stoffes entsteht dessen direkt wahrnehmbare Masse, wobei die Kraft, welche die Mol. zusammenhält, die Kohäsion ist.

Atome sind die kleinsten bei chem. Vorgängen in Betracht kommenden Teilchen aller Elemente, aus denen sich die Mol. der Elemente u. Verb. aufbauen, wobei die Kraft, welche die Atome zum Mol. zusammenhält, die chem. Affinität ist (S. 5).

Die Mol. u. die Atome füllen den vom Stoff eingenommenen Raum nicht vollkommen aus, sondern sind durch Zwischenräume getrennt, in denen man das Vorhandensein eines alles durchdringenden, unveränderlichen, unwägbar leichten Stoffes, des Licht- oder Weltäthers, annimmt, der auch das Weltall erfüllt u. zu dessen Annahme auch die thermischen, optischen u. elekt. Erscheinungen führen (S. 38).

Ein Teil des Äthers umgibt die Atome (bzw. Elektronen S. 14) und Mol. als von ihnen untrennbare, zusammendrückbare Hülle (als gebundener Äther), während ein anderer Teil des Äthers den Raum (das Kovolum) ausfüllt, welchen die Mol. zu ihren Eigenbewegungen nötig haben.

Bei den Elementen könnte man annehmen, daß, wie sie selbst, auch ihre Mol. nicht weiter durch chem. Kräfte teilbar seien, also nur aus einem einzigen Atom beständen.

Die Avogadro'sche Hypothese (S. 16) zeigt aber, daß auch die Mol. vieler Elemente (namentlich der Nichtmetalle) aus mehreren gleichartigen Atomen bestehen, u. diese Annahme wird durch viele chem. Erscheinungen bekräftigt.

Daß beim Zusammentreffen zweier sauerstoffreichen Verb. freier Sauerstoff auftreten kann, erklärt sich dadurch, daß beide Verb. Sauerstoffatome abgeben, die sich sofort zu Mol. verbinden; es haben also auch gleichartige Elemente gegenseitige chem. Affinität (S. 5).

Daß viele Stoffe erst bei Energiezufuhr sich verbinden, erklärt sich dadurch, daß erst durch Energiezufuhr die chem. Affinität (S. 5), welche die Atome zu Mol. zusammenhält, gelöst werden muß.

Daß viele Elemente im Entstehungszustande (S. 7) stärker chem. wirken, erklärt sich dadurch, daß zuerst ihre Atome noch nicht zu Mol. zusammengetreten sind, also kräftiger wirken, da nicht erst die chem. Affinität, welche die Atome zum Mol. zusammenhält, gelöst werden muß.

### 3. Bedeutung der Atom- u. Molekeltheorie.

Die atomistische Molekeltheorie oder Theorie der Atome u. Molekeln, welche deren Existenz voraussah (S. 34), gibt die Erklärung alles materiellen Geschehens; die meisten chem. u. physik. Vorgänge wären ohne sie unverständlich geblieben; sie führte zu vorher unbekanntem Schlüssen, die sich bei experimenteller Prüfung als Tatsachen ergaben.



Viele Beziehungen zwischen Verb. u. ihren physik. Eigensch. treten erst hervor, wenn man letztere in bezug auf die Mol.-Gew. der Verb. betrachtet, weshalb man alle zahlenmäßig festlegbaren physik. Eigensch. der Stoffe, um allgemein vergleichbare Werte zu erhalten, auf deren Mol.-Gew. berechnet.

Viele Beziehungen zwischen Elementen u. deren Eigensch. treten erst klar hervor, wenn man letztere in bezug auf die Atomgew. betrachtet.

Die aus den Mol.-Gew. u. Atomgew. berechneten Molekelvolumen der Verb. u. Atomvolumen der Elemente lassen ebenfalls wichtige Beziehungen zu deren Eigenschaften erkennen (s. spezif. Gew.).

Oft gelangt man zu wichtigen Schlüssen, wenn man die unbenannten (relativen) Gewichte der Atome u. Mol. durch das gebräuchliche Gewichtssystem ausdrückt; man erhält so die Grammmolekeln (Mole), bzw. Grammatome, d. h. die relativen Gewichte der Mol. bzw. Atome in Grammen ausgedrückt (S. 17).

Die Bedeutung der Theorie, u. der auf Grund derselben angenommenen Atom- u. Molekelgew., ergibt sich ferner aus folgendem:

Sie machte erst das Gesetz der konstanten u. multiplen Proportionen u. der konstanten Volumverhältnisse verständlich.

Sie machte dem Zweifel über die den chem. Berechnungen zugrunde zu legenden Verbindungsgewichte u. der daraus hervorgehenden versch. Ausdrucksweise für chem. Verb. ein Ende (s. chem. Formeln u. S. 10).

Sie setzte statt der alten Ausdrucksweise für chem. Verb., welche nur deren gewichtliche Zusammensetzung zeigte, die atomistisch-molekulare Ausdrucksweise, aus welcher sich viele Eigensch. der betr. Verb. direkt rechnerisch ableiten lassen (s. chem. Formeln); auch prägt sich die molekulare Schreibweise dem Gedächtnis leichter u. rascher ein, wie jede ältere Schreibweise für chem. Verb.

Sie gestattet eine systematische Anordnung u. Übersicht der etwa 190 000 Kohlenstoffverb. nach deren Molekelgewichten.

Sie erklärt die Allotropie, Isomerie (S. 30) u. die Formarten (s. diese).

Sie zeigt, daß die Wirkung der chem. Verwandtschaft (S. 5) eine Eigensch. der Atome ist, infolge deren sich diese zu Mol. verbinden.

Sie zeigt, daß die Vereinigung gleichartiger Elemente (S. 12) auf einer auch zwischen gleichartigen Atomen vorhandenen chem. Affinität beruht.

Sie definiert die Chemie als die Lehre vom Gleichgewicht u. der Bewegung der Atome in den Mol., sowie vom Aufbau der Atome zu Mol., u. vom Abbau der Mol. zu Atomen, die Physik aber als Lehre vom Gleichgew. u. der Bewegung der Molekeln u. Elektronen (s. S. 14).

Sie macht das gleichartige Verhalten der Gase gegen Druck u. Temp. (S. 15), sowie das Gesetz der einfachen Volumverhältnisse (S. 10) verständlich.

Die Kenntnis des Mol.-Gew. u. der Zahl der in der Mol. enthaltenen Atome ermöglicht die Erforschung der Anordnung der Atome im Mol., d. h. der Konstitution der Mol., wodurch einerseits der Weg zur Darst. selbst der kompliziertesten Verb. gezeigt, andererseits die Abhängigkeit der chem. u. vieler physik. Eigensch. der Verb. von deren Konstitution erkannt wurde.

#### 4. Ionen und Elektronen.

Bei der Auflösung der Elektrolyte genannten Verb. (der Säuren, Basen, Salze) in Wasser oder einigen anderen Flüss. zerfallen deren Mol. ganz oder ein Teil derselben in elekt. geladene Atome oder Atomgruppen, welche Ionen heißen u. zwar bildet sich dabei stets eine gleichgroße Anzahl von pos. Elekt. u. von neg. Elekt. enthaltender Ionen.

Ionen sind nicht isolierbar u. bei der Entfernung des die Spaltung bewirkenden Wassers treten sie wieder zu den ursprünglichen elekt. neutralen

Molekel  
el einer  
hartige

eiter zer-  
m Chlor.  
eilchen

ffes ent-  
die Mol.

in Be-  
en sich  
, welche

a Raum  
n denen  
ien, un-  
ter auch  
optischen

14) und  
undener  
volum)

ie sie  
e teil-

auch  
hreren  
durch

Sauer-  
fatome  
hartige

rt sich  
che die

wirken,  
mmen-  
weiche

atome  
klärung  
wären  
hüssen,



Molekeln zusammen (Ionentheorie von Arrhenius, s. osmot. Druck u. elektrolyt. Dissoziation).

Die Ionentheorie erklärt viele chem. u. physik. Erscheinungen, für welche die atomistische Molekulartheorie versagt (s. Eigensch. verd. Lös.).

Ionen enthalten je nach ihrer chem. Natur best., unabänderliche Elektrizitätsmengen oder Multipla derselben gebunden, was zur Annahme einer stofflichen Natur der Elektrizität selbst führt, da sich dieselbe wie ein Element mit den betr. Atomen oder Atomgruppen nach dem Gesetz der konstanten u. multiplen Proportionen verbindet.

Die geringste Elektrizitätsmenge, welche an der Ionenbild. teilnimmt, also sich wie ein Atom verhält, heißt Elektron, u. entspr. neg. u. pos. Ionen gibt es neg. u. pos. Elektronen.

Während aber Ionen in Lösungen nur in Gegenwart von mit gleichviel entgegengesetzter Elekt. geladenen Ionen existieren können, treten die Elektronen voneinander unabhängig auf, aber nur neg. Elektronen frei, pos. Elektronen stets gebunden an Atome, d. h. als pos. Ionen.

Die Theorie der Elektronen führt zur Annahme, daß die Atome aller Elemente vorwiegend aus Elektronen bestehen, u. ist für die Erklärung der elekt., radio-chem. u. Lichtvorgänge von Bedeutung, kommt hingegen bei gew. chem. Vorgängen nicht in Betracht.

#### *Bestimmung des Molekelgewichtes.*

Da die unabhängig von jeder Theorie gefundenen Verbindungsgew. relative Zahlengrößen sind, so kann es sich bei der Feststellung der Mol.- u. Atomgew. ebenfalls nur um relative Zahlengrößen handeln, die wie diejenigen der Verbindungsgew. von der best. Gewichtsmenge eines als Ausgangspunkt dienenden Elementes abgeleitet werden müssen.

Die absoluten Gewichte der Atome u. der Mol. sind für rein chem. Zwecke nur von theoretischer Bedeutung (s. S. 35<sub>2</sub>); hier genügen die leicht ermittelbaren relativen Atom- u. Molekelgewichte, wobei man diese auf ein als Einheit der Atomgew. angenommenes Gew. eines beliebigen Elements bezieht; als diese Einheit diente früher das Element Wasserstoff, jetzt das Element Sauerstoff (S. 15).

Da Molekeln Verb. der Atome sind, so müßte sich das Mol.-Gew. einer Verb. durch Addition der Gew. der ihre Mol. bildenden Atome ergeben, aber die chem. Analyse eines Stoffes gibt keine eindeutige Auskunft über die Molekelgröße, bzw. die Zahl der Atome in einer Mol. (S. 23).

Das Mol.-Gew. einer Verb. kann der aus der chem. Analyse berechenbaren einfachsten Formel entsprechen, kann aber auch ein ganzes Vielfaches dieser Formel sein, weshalb der chem. Analyse die Best. des Mol.-Gew. (der Mol.-Formel) folgen muß, welche entweder nach physik. oder chem. Methoden geschieht.

Die Best. des Mol.-Gew. erfolgt daher, auf Grund der aus physik. u. chem. Tatsachen abgeleiteten Hypothesen, entweder auf physik. Wege nach Avogadro oder Raoult van 't Hoff oder auf chem. Wege durch chem. Analyse von Verb. u. Derivaten des betr. Stoffes (S. 19).

Ist das Mol.-Gew. einer Verbindung so nicht festzu-



stellen, so muß man sich mit der durch die Analyse gefundenen, einfachsten Zusammensetzung als Ausdruck der Molekulargröße begnügen, wie dies z. B. bei den meisten anorg. Salzen der Fall ist.

Das Mol.-Gew. ist das relative Gew. der kleinsten, frei auftretenden Menge (d. h. der Molekel) eines Stoffes, gemessen durch das Atomgew. eines Idealelements als Einheit, dessen Atomgew. sechzehnmal kleiner ist als das eines Sauerstoffatoms; d. h. als Ausgangspunkt zur Best. der Mol.-Gew. (u. der Atomgew.) dient das Element Sauerstoff mit dem Atomgewicht 16, bzw. dem Mol.-Gew. 32, als Einheit.

Daß Sauerstoff = 16 u. nicht = 1 als Einheit für die Atomgew. dient, rührt daher, daß so die älteren auf Wasserstoff = 1 bezogenen Atomgew., welche den Chemikern geläufig waren, keine große Änderung erforderten, da das frühere Atomgew. des Sauerstoffs 15,88 betrug.

Auch wären bei der Annahme von Sauerstoff = 1 die Atomgew. vieler Elemente 16 mal kleiner wie die jetzigen u. daher für viele Elemente kleiner wie 1, also für chem. Rechnen unpraktisch.

Die nach irgendeiner Methode gefundenen Mol.-Gew. der Verb. müssen zu der gefundenen, durch die Summe der Verbindungsgew. der vorhandenen Elemente ausgedrückten Zusammensetzung der Verb. in best. unabänderlichen Beziehungen stehen, u. wenn diese Beziehungen Abweichungen zeigen, muß das Mol.-Gew. auf Grundlage der durch die Summe der Verbindungsgew. ausgedrückten Zahlengröße korrigiert werden.

Z. B. ergibt die chem. Analyse, daß 1,01 T. Wasserstoff + 4,68 T. Stickstoff 5,69 T. Ammoniak bilden; das Mol.-Gew. des Ammoniaks ist aber  $17,07 = 3 \times 5,69$ ; hätte man das Mol.-Gew. des Ammoniaks nur = 16,95 gefunden, so läge ein Analysenfehler vor u. müßte diese Größe auf 17,07 korrigiert werden.

Die gebräuchlichen Bestimmungsmethoden sind wegen ihrer leichteren Ausführbarkeit u. ihrer Eindeutigkeit meistens physik. Art; da sie aber nur annähernd genaue Resultate ergeben, so müssen sie mit Hilfe der Verbindungsgew. (bzw. der aus diesen abgeleiteten Atomgew.), wie oben angegeben, erst korrigiert werden.

Säuren, Basen u. Salze, geben in wäßriger Lös. ein zu kleines Mol.-Gew. u. ebenso manche Verb. in Gasform, in Folge des Zerfalls der Mol. in ungleichartige von kleinerem Mol.-Gew. (s. Dissoziation).

### 1. Bestimmung auf physikalischem Wege.

Die Best. des Molekelgew. läßt sich bei allen gasförmigen oder unzersetzt in Gasform oder in Lös. überführbaren Stoffen auf Grund der Avogadro'schen Hypothese ausführen, welche aus dem Gasvolumengesetz u. dem gleichen Verhalten aller Gase gegen Druck u. Temperatur abgeleitet wurde.

Das Gay-Lussac-Humboldt'sche Gasvolumengesetz zeigt, daß die Volume sich verbindender gasförmiger Stoffe sowohl zueinander, als auch zum Volum der entstehenden, in Gasform gemessenen Verb., in einem einfachen ganzzahligen Verhältnis stehen.

Das Boyle-Mariottesche Gesetz zeigt, daß das von jedem Gase eingenommene Volum umgekehrt proportional ist dem auf das Gas ausgeübten Druck, vorausgesetzt, daß während des Versuchs die Temp. unverändert bleibt.

Das Volum eines Gases wird also bei doppeltem Drucke auf die Hälfte, bei dreifachem Drucke auf ein Drittel verringert usw., u. dadurch die Konz. des Gases verdoppelt, verdreifacht usw., u. dementspr. der Druck des Gases auf umschließende Wände verdoppelt, verdreifacht usw.



Das Gay-Lussac-Dalton'sche Gesetz zeigt, daß sich die Volume aller Gase bei Erwärmung für je 1° um einen stets gleichen Teil ausdehnen, wenn der Druck während des Versuchs unverändert bleibt.

Der Ausdehnungskoeffizient aller Gase beträgt  $\frac{1}{273}$ , d. h. für jede Temperaturerhöhung von 1° dehnt sich jedes Gas um  $\frac{1}{273}$  (= 0,003 665) des Volums aus, welches es bei 0° einnimmt; dementspr. muß der Druck, den ein Gas bei gleichbleibendem Volum bei der Erwärmung um je 1° auf die Gefäßwand ausübt, um je  $\frac{1}{273}$  wachsen.

#### a. Die Avogadro'sche Hypothese.

„Gleiche Volume versch. Gase enthalten stets (bei gleichen Drucken u. Temp.) gleichviele Molekeln.“

Die ganzzahlige Verbindung der Gasvolumen beruht also darauf, daß Molekeln als Bruchteile frei nicht auftreten können u. dementspr. muß auch das Volum des Produktes ganzzahlig sein; eine bei der Verb. erfolgende Abnahme des Gasvolumens beruht darauf, daß sich die Zahl der Molekeln infolge ihrer Vereinigung vermindert, z. B.

1 Volum (x Mol.) Wasserstoffgas + 1 Volum (x Mol.) Chlorgas geben  
2 Volume (2x Mol. Chlorwasserstoffgas.  
2 Volume (2x Mol.) Wasserstoffgas + 1 Volum (x Mol.) Sauerstoffgas geben  
2 Volume (2x Mol.) Wasser in Gasform.

Das gleiche Verhalten aller Gase bei Änderung des Drucks oder der Temp. erklärt sich daher folgendermaßen: Gleiche Volume aller Gase enthalten bei gleichem Druck u. gleicher Temp. stets gleichviele Molekeln; die Molekelgewichte der versch. Gase müssen sich also zueinander verhalten wie ihre Gasdichten, d. h. wie ihre spezif. Gewichte.

Man kann also durch Vergleichung der Gew. gleicher Vol. versch. Gase die relativen Gew. der Mol. feststellen, wenn man ein bestimmtes Gas als Vergleichseinheit wählt.

#### b. Bestimmung des Mol.-Gew. vergasbarer Stoffe.

Hierzu ist auf Grund der Avogadro'schen Hypothese nur nötig, eine best. Gewichtsmenge eines best. Stoffes als Einheit der Mol.-Gew. anzunehmen u. das dieser Gewichtsmenge entspr. Gasvolumen mit der Gewichtsmenge eines gleich großen Gasvolumens eines beliebigen anderen gasförmigen oder unzersetzt vergasbaren Stoffes zu vergleichen.

Als Einheit für die Bestimmung des Mol.-Gew. hat man 32 Gewichtst. = 1 Mol. Sauerstoff gewählt; es muß also das Mol.-Gew. jedes gasförmigen Stoffes dasselbe Vol. einnehmen, wie 32 Gewichtst. = 1 Mol. = 2 Atome Sauerstoff oder das doppelte Vol., wie 1 Atom =  $\frac{1}{2}$  Mol. Sauerstoff.

Das Mol.-Gew. ist also die Zahl, welche angibt, wieviel mal schwerer oder leichter eine Mol. eines Elements oder einer Verb. in Gasform ist, als eine Mol. = 32 Gewichtst. Sauerstoff.

Man findet dementspr. das Mol.-Gew. eines unzersetzt vergasbaren Stoffes, indem man ermittelt, welches Volum eine abgewogene Menge des betr. Stoffes im Gaszustande einnimmt, u. berechnet dann, wieviel dieses Vol. wiegt, wenn das Gewicht eines gleichgroßen Vol. Sauerstoff = 32 gesetzt wird;

d. h.  
auf S

folglie

zu erw  
Dissoz  
Gasvo

ten G  
betrag

Liter  
ottes



1/10

A



d. h. man bestimmt das spezif. Gew. des betr. Gases in bezug auf Sauerstoff = 32 als Einheit (s. spezif. Gew.).

Z. B. wiegt 1 Liter Sauerstoff 1,43 g u. 1 Liter Chlorwasserstoff 1,63 g; folglich Mol.-Gew. des letzteren  $1,43 : 1,63 = 32 : x$  ( $x = 36,4$ ).

Manche Stoffe zeigen ein kleineres Gew. des Gasvolums wie theoretisch zu erwarten ist u. dementspr. ein kleineres Mol.-Gew. infolge thermischer Dissoziation, d. h. Spaltung durch Wärme in einfachere Mol., wodurch das Gasvolum vergrößert wird (S. 15).

Die Molekelvolumen, d. h. die Vol., welche die in Grammen ausgedrückten Gew. der Mol. (die Grammolekeln oder Mole) aller Gase einnehmen, betragen 22 400 ccm = 22,4 Liter bei 0° u. 760 mm Druck (S. 16 u. 26,8).

Preßt man die 22,4 Liter eines Gases zusammen, bis dieselben nur ein Liter einnehmen, so erhöht sich der Druck des Gases nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz auf  $22,4 \times 760$  Millimeter, also auf 22,4 Atm.

Man findet das Molekelvolum eines Gases durch Division seines Mol.-Gew. durch sein Litergew.; z. B. 1 Liter Sauerstoffgas wiegt 1,43 g, daher berechnet sich sein Molekularvol. aus  $1,43 : 1 = 32 : x$  ( $x = 22,4$ ).

1. Das Gewicht des Volums gasförmiger Stoffe wird derart festgestellt, daß ein Glaskolben von genau bekanntem Vol. zuerst luftleer u. dann gefüllt mit dem betr. Gase gewogen wird, worauf man das Gew. eines gleichgroßen Sauerstoffvol. aus dessen Litergew. 1,43 g feststellt u. wie unten angegeben das Mol.-Gew. berechnet.

2. Das Gewicht des Gasvol. flüssiger oder fester, unzersetzter vergasbarer Stoffe wird bestimmt:

Durch Luftverdrängung nach V. MEYER. Man erhitzt das Glasgefäß *b*, welches Luft enthält, in dem Apparate *c* durch die Dämpfe einer darin befindlichen Flüss. (W., Siedepunkt 100°, Diphenylamin, Siedepunkt 310°) oder in geschmolzenem Blei (bis ca. 1000°), bis die Temp. konstant ist, also durch *a* bei *f* keine Luftblasen mehr aufsteigen; dann wird über *f* eine mit W. gefüllte graduierte Röhre gestülpt, das Gefäß *b* bei *d* geöffnet, der abgewogene Stoff hineingeworfen u. *d* schnell wieder verschlossen.

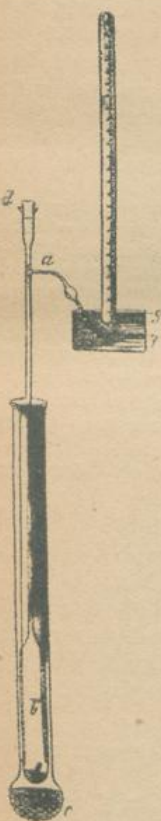
Der Stoff verdampft u. verdrängt aus *b* ein seinem Dampfvol. entspr. Luftvol.; das in die graduierte Röhre eintritt; dieses Luftvol. entspricht einem gleichen Volum des abgewogenen, als Gas in *b* zurückgebliebenen Stoffes, gleichsam als ob der betr. Stoff auch bei gew. Temp. in Gasform zu erhalten wäre.

Im Vakuum nach A. W. Hofmann. Bei Stoffen, welche sich bei oder unter ihrem Siedepunkte zersetzen, bestimmt man das Vol. des Dampfes eines gewogenen Stoffes, indem man ihn im luftleeren Raume eines geeichten, außen erhitzten Barometerrohrs verdampft; man kann so, infolge des aufgehobenen Luftdrucks den betr. Stoff bei so niederen Temp. verdampfen, daß er sich dabei nicht zersetzt.

3. Berechnung. Aus der Analyse der Essigsäure berechnet sich die einfachste Formel  $\text{CH}_3\text{CO} = \text{Mol.-Gew. } 30$ ; es geben aber 0,134 g Essigsäure 50 ccm Gas (bei 0° u. 760 mm Druck, S. 67) u. hieraus berechnet sich das Mol.-Gew. der Essigsäure, nach Feststellung des Gew. eines gleichen Vol. Sauerstoff mit 0,0715 g auf 60, denn

Gew. von 50	Gew. von 50	Mol.-Gew. d.	Mol.-Gew. d.
ccm Sauerstoff	ccm Essigsäure	Sauerstoff	Essigsäure
0,0715	: 0,134	= 32	: $x$ (= 60).

$\frac{1}{10}$  d. natürl. Größe.



Arnold, Repetitorium. 16. Aufl.



Demnach entspricht die durch die chem. Analyse gefundene einfachste Formel  $\text{CH}_2\text{O} = 30$  dem halben Mol.-Gew. u. das Mol.-Gew. ist also  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 60$ .

**c. Bestimmung des Mol.-Gew. löslicher Stoffe aus dem osmotischen Druck**

Feste oder flüss. Stoffe, welche in einem Lösungsmittel unverändert löslich sind, verhalten sich in dieser Lös., sobald dieselbe eine genügende Verdünnung besitzt, wie wenn sie in dem Volum, welches die Lös. einnimmt, als Gase vorhanden wären, d. h. die Gasgesetze (S. 15) gelten auch für verd. Lös., wenn an Stelle des Gasdrucks der osmotische Druck betrachtet wird (s. Eigensch. verd. Lös.).

Das Volum, welches die Mol. gelöster Stoffe in stark verd. Lös. einnehmen, ist unendlich klein; das Lösungsmittel entspricht hier dem Raum, in welchem sich bei Gasen deren Mol. befinden.

Jeder unzersetzt lösliche Stoff zeigt in verd. Lösung einen osmot. Druck, der ebenso groß ist, wie der Gasdruck, den die gleiche Stoffmenge ausüben würde, wenn sie bei derselben Temp. in einem dem Lösungsmittel gleichgroßen Volum als Gas enthalten wäre (Theorie d. osmot. Drucks von van t'Hoff.).

Der osmot. Druck bei  $0^\circ$  beträgt in Millimetern (mm) für eine Lösung von 10 g Rohrzucker in 1 Liter Wasser 493 mm einer Quecksilbersäule, „ 40 g „ „ 1 „ „ 1972 mm „ „ ist also proportional der gelösten Stoffmenge; daher wird eine wäßrige Lös. des Rohrzuckers, welche in 1 Liter eine Grammolekel Rohrzucker = 342 g enthält, einen osmot. Druck von 22,4 Am. hervorbringen, denn  $10 : 493 = 342 : x$  ( $x = 16\ 860$  mm = 22,2 Atm., da 760 mm = 1 Atm.). Dieser Druck entspricht also dem Druck von 22,4 Atm., den eine Grammolek. eines gasförmigen Stoffes ausübt, wenn sie einen Liter einnimmt (s. S. 17).

Der osmot. Druck ist bei gleichbleibender Temp. umgekehrt proportional dem Flüssigkeitsvolum, in dem eine best. Menge des gel. Stoffes enthalten ist; es muß daher der osmot. Druck der Konz. der Lös. ebenso proportional sein wie der Gasdruck der Konz. der Gase (Analogie mit dem Boyle-Mariotteschen Gesetz, S. 15); z. B. 10 g Rohrzucker in  $\frac{1}{2}$  Liter W. gelöst, üben einen Druck von  $2 \times 493$  mm aus.

Der osmot. Druck nimmt bei Erwärmung der Lös. für je  $1^\circ$  um einen stets gleichen Teil zu, nämlich um  $\frac{1}{273}$  (Analogie mit dem Gay-Lussac-Dalton'schen Gesetz, S. 16).

Es müssen also für dieses gleichartige, vom Lösungsmittel u. der Natur des gelösten Stoffes unabhängige Verhalten verd. Lös. dieselben Ursachen gelten, wie für das analoge Verhalten der Gase, nämlich, daß gleiche Vol. von verd. Lös., welche bei gleicher Temp. gleichen osmot. Druck zeigen, gleichviele Mol. der gel. Stoffe enthalten (Analogie mit der Avogadro'schen Hypothese, S. 16).

**d. Bestimmung des Mol.-Gew. löslicher Stoffe aus dem Siedepunkt oder Gefrierpunkt ihrer Lösungen.**

Der osmot. Druck selbst ist direkt schwierig zu bestimmen, aber man kennt Eigensch. verd. Lös., deren Größen dem osmot. Druck proportional u. leicht bestimmbar sind, nämlich die Dampfdruck- u. Gefrierpunktniedrigung.

Statt des Dampfdrucks, d. h. des Drucks bei konstanter Temp., bestimmt man leichter die Temp., bei welcher konstanter Druck vorhanden

ist, d. h.  
der Lös.

„V  
gleiche  
versch  
best. g  
Spann  
niedrig  
gleich  
Gesetz

B  
in 100  
aus sei  
für je  
dann  
stellur

$E \times M$   
De  
Stoffes  
Z  
Gramm  
Konst  
Metho  
der Lös  
saure (C  
punkt u  
2,721 g

D  
bzw. ei  
zukomm  
da  $M =$   
Elektrol  
Abweich  
elekt. ge  
mit der

e. Besti

Di  
Werden  
Cadmium  
schmolz  
bzw. Si  
Ma  
ringe M  
wie bei  
dessen  
Metalle  
(C  
bekannt

2.  
D  
den che



ist, d. h. man bestimmt den Siedepunkt als die Temp., bei welcher der aus der Lös. aufsteigende Dampf dem Druck der Atm. gleichkommt.

„Verdünnte flüss. Lös., welche in der gleichen Menge des gleichen Lösungsmittels die gleiche Anzahl von Mol. ganz versch. Stoffe enthalten (äquimolekulare Lös.), zeigen einen best. gleichgroßen osmot. Druck (Isotonie, isos gleich, tonos Spannung), ferner eine best. gleichgroße Gefrierpunktserniedrigung sowie Dampfdruckerniedrigung, u. dementspr. eine gleichgroße Siedepunkterhöhung (Raoult-van 't Hoff'sches Gesetz).

Berechnet man die Änderung ( $E$ ), welche 1 g eines Stoffes in 100 g eines Lösungsmittels hervorbringt, auf das andererseits aus seiner Gasdichte festgestellte Mol.-Gew. ( $M$ ), so ergibt sich für jedes best. Lösungsmittel eine Konstante, aus der sich dann das unbekannt Mol.-Gew. eines Stoffes durch Feststellung seines osmot. Druckes usw. ( $E$ ) berechnen läßt, denn  $E \times M = \text{Konst.}$ , folglich  $M = \text{Konst.}/E$ .

Der Gefrierpunkt wird z. B. erniedrigt durch eine Grammol. eines jeden Stoffes gelöst in 100 g Benzol, um  $49^\circ$ , in 100 g Essigsäure um  $39^\circ$ .

Zur Ausführung der Mol.-Gew.-Bestimmung löst man einige Gramme ( $g$ ) der Substanz in 100 Grammen des Lösungsmittels von bekannter Konstante u. stellt dann die Gefrierpunktserniedrigung (kryoskopische Methode) oder die Siedepunkterhöhung (ebullioskopische Methode) der Lös. fest, woraus man ihr Mol.-Gew. ( $M$ ) berechnet. Z. B. 2,721 g Essigsäure ( $G$ ), in 100 T. Benzol (Konst. = 49) gelöst, erniedrigen dessen Gefrierpunkt um  $2,222^\circ$  ( $E$ ), also ist das Mol.-Gew. der Essigsäure = 60, denn  $2,222^\circ : 2,721 \text{ g} = 49^\circ : x \text{ g}$  (= 60 g), oder  $M = K \times G/E$ .

Der osmot. Druck ( $E$ ) von Elektrolyten ist, wenn sie in W. bzw. einigen anderen Flüss. gelöst werden, höher als ihnen theoretisch zukommt, und es wird daher für sie ein zu kleines Mol.-Gew. ( $M$ ) gefunden, da  $M = \text{Konst.}/E$ ; man nimmt daher bei der Bestimmung des Mol.-Gew. der Elektrolyte andere Lösungsmittel (z. B. Benzol, Essigsäure); die Ursache dieser Abweichung ist die elekt. Dissoziation, d. h. der Zerfall der Mol. in kleinere, elekt. geladene Massenteilchen (Ionen), welche in Lös. wie Mol. wirken (Analogie mit der therm. Dissoz., s. S. 44).

#### e. Bestimmung des Mol.-Gew. schwer vergasbarer oder nicht unzersetzt löslicher Stoffe.

\* Die Theorie d. osmot. Drucks gilt auch für verd. feste Lös. (s. diese). Werden z. B. mit gleichgroßen Gewichtsmengen eines Metalls (Wismut, Blei, Cadmium) kleine äquimolekulare Mengen anderer Metalle zusammenschmolzen, so zeigen die Schmelzprodukte gleiche Schmelzpunkterniedrigung, bzw. Siedepunkterhöhung.

Man kann also aus der Schmelzpunkterniedrigung eines Metalls, das geringe Mengen eines anderen Metalls gelöst enthält, das Mol.-Gew. des letzteren wie bei Methode d berechnen, bzw. bei Lös. der Metalle in Quecksilber aus dessen Siedepunkterhöhung; so wurde z. B. festgestellt, daß die Mol. der Metalle nur aus einem Atom bestehen (S. 24).

(Über die Mol.-Größe der Stoffe im festen oder flüss. Zustand ist wenig bekannt, s. Assoziation, S. 92).

## 2. Bestimmung des Mol.-Gew. auf chemischem Wege.

Die physik. Methoden werden wegen ihrer leichten Ausführbarkeit den chem. Methoden vorgezogen; letztere müssen nach den chem. Eigensch.

Formel  
60.Druck  
ändert  
gende  
s. ein-  
elten  
r os-s. ein-  
Raum,einen  
den  
der  
olum  
Hoff.).  
Lösung  
säule,e Lös.  
342 g  
193 =  
Druck  
migenkehrt  
ge des  
r Lös.  
e mit  
Literfür  
Ana-angs-  
Ver-  
ana-  
verd.  
igen,  
der

oder

be  
öBen  
sind,o., be-  
anden



der betr. Stoffe verschieden sein u. finden fast nur bei Kohlenstoffverb. Anwendung, für welche nachfolgende Methoden dienen.

Ist die Verb. eine Säure, so kann man, nach Feststellung ihrer Basizität (s. diese) durch Analyse ihrer Salze das Mol.-Gew. bestimmen, wobei man meistens die leicht rein zu erhaltenden Silbersalze wählt, welche beim Glühen Silber hinterlassen, das man direkt wägen u. aus dem Gewicht das Mol.-Gew. der Verb. berechnen kann; von einer einbas. Säure entspricht die Gewichtsmenge, welche an die dem Atomgew. des Silbers entspr. Gewichtsmenge gebunden ist, ihrem Mol.-Gew. minus 1 Atom H = -1.

Z. B. ist Essigsäure, welche nach der Analyse die Formel  $\text{CH}_3\text{O}$  oder ein Vielfaches davon haben kann, eine einbas. Säure u. ist daher in einem Mol. derselben nur 1 Atom H durch 1 Atom eines einwert. Metalles ersetzbar; stellt man nun durch die Analyse fest, wieviel Essigsäure an 1 Atom Silber gebunden ist, so hat man das Mol.-Gew. der Essigsäure minus 1 Atom H.

100 T. essigsäures Silber hinterlassen beim Glühen 64,68 T. Silber, verlieren also 35,32 T., der mit einem Atom Silber (108 T.) verbundene Essigsäurerest beträgt daher 59 T., denn  $64,68 : 35,32 = 108 : x (= 59)$ .

Da nun in der Essigsäure 1 Atom H durch 1 Atom Ag ersetzt ist, so ist ihr Mol.-Gew.  $59 + 1 = 60$ , entspr. der Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ; die Formel kann nicht  $\text{CH}_2\text{O}$  sein, da sonst das Mol.-Gew. = 30 sein müßte, ferner nicht  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , da dann das Silbersalz  $1\frac{1}{2}$  Atome Silber enthalten müßte; die Formeln  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  usw. wären nur möglich, wenn die Essigsäure zwei-, drei- usw. bas. wäre.

Ist die Verb. eine Base, so kann man, nach Feststellung ihrer Wertigkeit, ebenfalls durch Analyse ihrer Salze das Mol.-Gew. feststellen; z. B. verbinden sich alle org. Basen durch direkte Addition mit Säuren zu Salzen; verwendet man nun zur Salzbild. HCl, so entspricht bei einsäurigen (= einwert.) Basen die an ein Mol. HCl, bei zweisäurigen Basen die an zwei Mol. HCl gebundene Gewichtsmenge, dem Mol.-Gew. der Base.

Meist verwendet man zur Analyse, statt der Verb. der Basen mit HCl, ihre platinchlorwasserstoffsäuren Salze, welche der entspr. Verb. des Ammoniums,  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , analog zusammengesetzt sind, da diese leicht rein u. meistens ohne Kristallw. krist. u. beim Glühen Platin hinterlassen, das man direkt wägen u. aus seiner Gewichtsmenge das Mol.-Gew. der Base ebenso berechnen kann, wie aus dem gefundenen Silber das Mol.-Gew. der Säure.

Ist die Verb. indifferent, so läßt sich ihr Mol.-Gew. häufig doch durch Herstellung einfacher Substitutionsprodukte erforschen oder indem man die Mengenverhältnisse einfacherer Verb. von bekanntem Mol.-Gew. feststellt, welche sich aus der betr. Verb. abspalten lassen.

Bei wasserstoffhaltigen Verb. kann man meistens ein H-Atom durch ein Halogenatom ersetzen u. das entstandene Substitutionsprodukt analysieren; Naphthalin kann nach der Analyse die Molekularformel  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  oder ein Vielfaches davon haben; die Analyse des Bromnaphthalins zeigt, daß 1 Atom H erst in  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  durch ein Br-Atom ersetzt wird; die Formeln  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$  usw. sind ausgeschlossen, weil keine Verb. des Naphthalins bekannt sind, in denen  $1\frac{1}{16}$ ,  $1\frac{1}{24}$  usw. des vorh. Wasserstoffs durch Halogene ersetzbar ist.

#### Bestimmung des Atomgewichtes.

Das Atomgewicht ist das relative Gewicht der kleinsten chem. u. mech. nicht weiter teilbaren Menge (d. h. des Atoms) eines Elements, gemessen durch das Atomgew. eines Idealelements als Einheit, dessen Atomgewicht sechzehnmal kleiner ist als das eines Sauerstoffatoms, d. h. als Ausgangspunkt zur Best. der Atomgew. (u. Mol.-Gew.) dient das Element Sauerstoff mit dem Atomgew. 16 als Einheit (Gründe dafür s. S. 15).

Die Bestimmung des relativen Atomgew. eines Elements

erfolgt  
festzus  
aus de  
Di  
sagen,  
relativ  
Submult  
( $1 \times 1,01$ )  
Wassers  
Be  
Verb. I  
Be  
aus der  
Di  
Atomge  
die nich  
mente d  
ganzzah  
sind (S.  
Di  
Gegensa  
physik.  
kommer  
der chem

A  
Mol.-Ge  
wie 2 A  
Elemen  
Gew.  
D  
die Mol.  
ihre At  
ihre At  
vergas  
Temp.,  
bei 300  
aber nu  
ergeben

A  
Gewic  
Gew. s  
brauch  
der A  
D  
stehen  
die Ele  
derselb



erfolgt aus dem Mol.-Gew. seiner Verb. oder, wenn dieses nicht festzustellen ist, aus der spez. Wärme des Elements, bzw. aus dem Isomorphismus seiner Verb.

Die vorstehend gebrauchten Verbindungsgew. der Elemente sagen, trotzdem sie zur Atomhypothese führten, nichts über die relativen Atomgew. aus, denn sie können zwar die Atomgew., aber auch Submultipla oder Multipla derselben sein; z. B. kann 1 Mol. Wasser aus 1 Atom ( $1 \times 1,01$ ) Wasserstoff + 1 Atom ( $1 \times 8$ ) Sauerstoff oder aus 2 Atomen ( $2 \times 1,01$ ) Wasserstoff + 1 Atom ( $2 \times 8$ ) Sauerstoff aufgebaut sein.

Best. des Atomgew. von Elementen, welche keine chem. Verb. bilden, erfolgt aus der Molekelwärme ihrer Gase (s. S. 24).

Best. der Atomgew. von nur in Spuren auftretenden Radioelementen aus der Zahl der von ihnen abgegebenen Alphateilchen s. Radioelemente.

Die Erforschung des Aufbaus der Atome läßt annehmen, daß die wahren Atomgew. der Elemente ganzzahlig sind (s. Kernladung der Atome S. 38<sub>2</sub>); die nicht ganzzahligen Atomgew. vieler Elemente rühren daher, daß diese Elemente durch die relative Beteiligung von chem. gleichen Atomen mit versch. ganzzahligen Atomgewichten gebildet werden, d. h. Gemenge von Isotopen sind (S. 39).

Die Atomgew. dieser einzelnen Atomarten heißen Einzelatomgew., im Gegensatz zu den gew. oder praktischen Atomgew. u. sind nur auf physik. Wege, z. B. durch die sog. Kanalstrahlenanalyse feststellbar; sie kommen dementspr. bei gew. chem. Vorgängen nicht in Betracht u. die Symbole der chem. Elemente beziehen sich daher auf das prakt. Atomgewicht.

### 1. Direkte Bestimmung aus dem Molekelgewicht.

Am einfachsten erscheint eine direkte Ableitung des Atomgew. aus dem Mol.-Gew.; da eine Mol. eines Elements in Gasform den Raum einnimmt, wie 2 Atome = 32 Gewichtst. Sauerstoff, so müßte ein Atom eines gasförm. Elements den halben Raum einnehmen, so daß also die halben Mol.-Gew. die Atomgew. wären.

Diese Annahme trifft aber nicht immer zu; z. B. bestehen die Mol. d. metallischen, vergasteten Elemente nur aus 1 Atom, also nehmen ihre Atome denselben Raum ein wie ihre Mol., d. h. ihre Mol.-Gew. sind auch ihre Atomgew.; ferner bestehen die Mol. der meisten nichtmetallischen, vergasteten Elemente bei niedriger Temp. aus mehr Atomen, wie bei hoher Temp., so daß man bei versch. Temp. versch. Atomgew. findet; z. B. ist bei 300° das Mol.-Gew. des Phosphordampfes = 124, bei sehr hohen Temp. aber nur = 62, woraus sich für Phosphor sowohl das Atomgew. 62 als auch 31 ergeben würde.

### 2. Indirekte Bestimmung aus dem Molekelgewicht.

Als Atomgew. betrachtet man die kleinste (submultiple) Gewichtsmenge eines Elements, welche in einem der Mol.-Gew. seiner sämtlichen bekannten Verb. gefunden wird; man braucht daher diese Gewichtsmenge nur durch Vergleichung der Analysen aller betr. Verb. festzustellen.

Da die Mol. der Verb. aus Atomen der sie bildenden Elemente bestehen u. da Atome unteilbar sind, so können in den Mol.-Gew. der Verb. die Elemente nur im Verhältnis ihrer Atomgew. oder ganzer Vielfacher derselben vorhanden sein, niemals aber in Bruchteilen.

b. An-

; ihrer  
nmen,  
welche  
gewicht  
spricht  
wichts-der ein  
n Mol.  
; stellt  
undenr, ver-  
Essig-, so ist  
n nicht  
O<sub>2</sub>, da  
H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
s. wäre.  
g ihrer  
stellen;  
uren zu  
aurigen  
wei Mol.it HCl,  
es Am-  
rein u.  
as man  
ebenso  
Säure.  
ig doch  
indem  
l.-Gew.urch ein  
ysieren;  
n Viel-  
atom H  
1<sub>24</sub> usw.  
n'deneninsten  
Atoms)  
Ideal-  
kleiner  
kt zur  
erstoff

ements



Z. B. Stickstoffdioxyd	Mol.-Gew.	46,04	enthält	14,04 T. Stickstoff
Stickstofftrioxyd	"	76,08	"	28,08 " "
Stickstoffwasserstoff	"	43,13	"	42,12 " "

Die geringste vorhandene Gew.-Menge Stickstoff u. daher dessen Atomgew. ist demnach 14,04; es ist möglich, daß manche Atomgew. noch kleiner werden wie bisher, falls man eine Verb. entdeckt, welche in der Mol. noch eine kleinere submultiple Menge enthält; über diese Möglichkeit gibt meist schon die Atomwärme der Elemente Aufschluß (s. unten 3).

Da die Mol.-Gew. den Summen der Atomgew. der sie bildenden Elemente entsprechen, erstere aber sich auf 1 Mol. = 2 Atome = 32 Gewichtst. Sauerstoff beziehen, so ergibt sich, daß sich die nach vorstehender Methode erhaltenen Atomgew. auf 1 Atom = 16 Gewichtst. Sauerstoff beziehen müssen.

### 3. Bestimmung aus der spezifischen Wärme.

Diese Methode ermöglicht auch die Best. des Atomgew. solcher Elemente, welche nur schwerflüchtige oder schwerlös. Verb. bilden, wie z. B. viele Metalle; sie ist nicht genau, gestattet aber die Entscheidung, welche Teile des Verb.-Gew. eines Elements seinem Atomgew. entsprechen (S. 10), sowie ob ein nach anderen Methoden gefundenes Atomgew. richtig ist.

Berechnet man die für 1 Gramm eines festen Elements gefundene spezif. Wärme ( $w$ ) auf die seinem Atomgew. ( $A$ ) entspr. Grammengen, so zeigt sich, daß diese Grammengen dieselbe Wärmemenge zur gleichen Temperaturerhöhung brauchen, d. h. die Atomwärme ( $A \times w$ ) beträgt für alle festen Elemente im Mittel 6,4 (Dulong - Petitsches Gesetz).

Da  $A \times w = 6,4$ , so ist  $A = 6,4/w$ , d. h. man findet das annähernde Atomgew. eines Elements, indem man die Konstante 6,4 durch die spez. Wärme des betr. Elements dividiert; z. B. ist die spez. Wärme des Bleis 0,031, folglich dessen Atomgew.  $6,4/0,031 = 207,0$ , während das Verb.-Gew. des Bleis nur halb so hoch gefunden wurde.

Spez. Wärme ist die Anzahl der Wärmeeinheiten (Grammkalorien oder Kilogrammkalorien, s. Thermochemie), welche 1 g oder 1 kg eines Stoffes nötig hat, um seine Temp. um  $1^\circ$  zu erhöhen.

Sollen gleiche Gew. zweier Stoffe auf gleiche Temp. erwärmt werden, so haben sie hierzu versch. Wärmemengen nötig; z. B. ist um eine best. Gewichtsmenge  $W$  auf eine best. Temp. zu erhitzen, eine Wärmemenge nötig, welche 32 mal so groß ist als die, welche dieselbe Temperaturerhöhung in einer gleichgroßen Gewichtsmenge Blei hervorruft; die spez. Wärme des Bleies ist also nur  $1/32$  oder 0,031 von der des  $W$ ., welches als Einheit bei der Berechnung der spez. Wärme dient.

Für Elemente, deren Atomwärme im festen Zustande sich nur schwierig bestimmen läßt (also für flüss. u. gasförmige Elemente), kann man dieselbe aus der spez. Wärme ihrer festen Verb. berechnen, denn jedes Element hat in seinen festen Verb. die gleiche Atomwärme wie im freien festen Zustande u. folglich ist die Molekelwärme (= Mol.-Gew.  $\times$  spez. Wärme) einer festen Verb. gleich der Summe der Atomwärmern der sie aufbauenden Elemente (Gesetz von Neumann-Kopp).

Z. B. beträgt die Molekelwärme des festen Brombleis (Mol.-Gew. 367) 19,5 u. demnach besteht Bromblei aus 3 Atomen, denn  $19,5/6,4 = 3,05$ ; zieht man vom Mol.-Gew. 367 das schon bekannte Atomgew. des Bleis mit 207 ab, so bleibt für die beiden Bromatome das Atomgew. von 160 übrig, also für ein Bromatom 80, welche Größe mit der des Verb.-Gew. übereinstimmt.

Siehe ferner „Beziehungen der chem. u. physik. Eigenschaft der Elemente zu ihren Atomgewichten“.



#### 4. Bestimmung aus dem Isomorphismus.

Diese Methode hat nur historische Bedeutung, da sich ergab, daß isomorphe Stoffe oft nicht chem. analog aufgebaut sind, bzw. schwer trennbare Mischkrist. bilden können (S. 58).

Isomorphismus (isos gleich, morphe Gestalt) heißt die Eigensch. anmcher unter sich versch. Elemente oder Verb. in einer gleichen oder fast gleichen Kristallgestalt aufzutreten u. Mischkristalle zu bilden; z. B. sind isomorph Aluminiumoxyd ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u. Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

In isomorphen Verb. können sich gleichwert. Elemente ersetzen, ohne daß die Kristallgestalt geändert wird (Mitscherlichsches Gesetz) u. zwar ersetzen sich die betr. Elemente im Verhältnis ihrer Atomgew.

Analysiert man daher zwei isomorphe Verb., so wird die Gewichtsmenge des in der einen Verb. enthaltenen Elements von unbekanntem Atomgew. der Gewichtsmenge des in der anderen Verb. enthaltenen gleichwert. Elements von bekanntem Atomgew. entsprechen u. daher aus ebenso vielen Atomen bestehen, wie die letztere. Z. B. enthält Eisenoxyd 112 T. Eisen = 2 Atome, das Atomgew. = 56 bekannt vorausgesetzt; im isomorphen Aluminiumoxyd sind 54,2 T. Aluminium enthalten, die also 2 Atomen Aluminium entsprechen, so daß das Atomgew. desselben  $54,2 \cdot 2 = 27,1$  sein muß.

#### 5. Kontrolle der Atomgewichte.

Die Verbindungsgew. dienen zur Kontrolle der Atomgew., denn wie das Mol.-Gew. einer Verb. zu dem durch die chem. Analyse, also unabhängig von jeder Theorie, gefundenen Verbindungsgew. in ganzzahliger Beziehung stehen muß, so auch das Atomgew. eines Elements zu dessen Verbindungsgew.; bei Abweichungen muß daher das Atomgew. des betr. Elementes auf Grundlage seines Verbindungsgew. korrigiert werden.

Z. B. verbinden sich nach der chem. Analyse (S. 10) mit 8 T. Sauerstoff im Stickstoffdioxid 3,51 T. Stickstoff, im Stickstofftrioxyd 4,68 T. Stickstoff, das Atomgew. des Stickstoffs beträgt aber 14,04 T., also  $4 \times 3,51$  bzw.  $3 \times 4,68$  u. ist daher richtig bestimmt.

Die Beziehungen zwischen den Eigensch. der Elemente u. deren Atomgew. sind ebenfalls von Bedeutung für die Kontrolle der Atomgew.; ordnet man nämlich die Elemente nach der zunehmenden Größe ihrer Atomgew. in best. Horizontalreihen (Perioden), so kommen Elemente mit ähnlichen chem. u. physik. Eigenschaften als Gruppen untereinander zu stehen.

Aus der Stellung eines Elements in diesem sog. period. System der Elemente (s. dieses) kann man daher auf seine Eigensch. u. aus diesen auf die Stellung des Elements im period. System, d. h. auf sein Atomgew. schließen.

#### *Bestimmung der Anzahl der Atome in der Molekel eines Elements und einer Verbindung.*

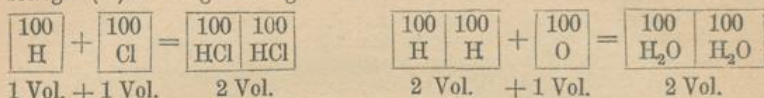
Bei den Elementen könnte man annehmen, daß, wie sie selbst, so auch ihre Mol. nicht weiter durch chem. Kräfte teilbar seien, also nur aus einem Atom beständen (S. 12).

Die Avogadrosche Hypothese (S. 16) zeigt aber, daß die Mol. gasförmiger oder vergaster nichtmetallischer Elemente (außer den Edelgasen) ebenfalls aus mehreren Atomen bestehen.

Enthält z. B. ein best. Gasvol. 100 Mol. Wasserstoff, so enthält ein gleichgroßes Vol. Chlorgas ebenso viele Mol. Chlor; durch Vereinigung dieses 1 Vol. Wasserstoffgas (H) mit 1 Vol. Chlorgas (Cl) erhält man 2 Vol. Chlorwasserstoffgas (HCl), welche folglich 200 Mol. Chlorwasserstoff enthalten. 200 Mol. Chlorwasserstoff enthalten aber 200 Atome Wasserstoff u. 200 Atome Chlor, daher hat sich bei der Bild. von Chlorwasserstoff jedes Mol. Wasser-



stoff u. Chlor in 2 T. geteilt, d. h. die Mol. des Wasserstoffs u. Chlors bestehen aus je zwei Atomen. Ebenso liefert 1 Vol. Sauerstoffgas (O) mit 2 Vol. Wasserstoffgas (H) 2 Vol. gasförmiges Wasser.



Es hat sich also bei der Vereinigung dieser Elemente jede Mol. derselben in zwei Atome geteilt.

Ebenso ergibt sich, daß die Mol. vergaster metallischer Elemente nur aus einem Atom bestehen (s. S. 19,e).

Z. B. geben 2 Vol. Quecksilberdampf (Hg) u. 2 Vol. Chlorgas (Cl) zwei Volume Mercurichloriddampf (HgCl<sub>2</sub>). Enthalten nun die 2 Vol. Quecksilberdampf 200 Mol., so müssen die erhaltenen 2 Vol. Mercurichloriddampf ebenfalls 200 Mol. enthalten; es findet also bei der Vereinigung des Quecksilbers mit anderen Elementen keine Spaltung seiner Mol. statt; dieselbe ist chem. nicht weiter teilbar, besteht also aus einem Atom.

Zu denselben Schlüssen auf die Anzahl der Atome in der Mol. gelangt man auch, wenn man das nach versch. Methoden bestimmte Atomgew. eines Elements mit dessen Mol.-Gew. vergleicht; z. B. hat Phosphor das Mol.-Gew. 124 u. das Atomgew. 31, folglich besteht seine Mol. aus 4 Atomen.

Auch die Mol.-Wärme (S. 22) eines gasförm. Elements bei konstantem Volum gestattet festzustellen, ob dessen Mol. aus einem Atom oder aus mehreren Atomen besteht.

Die Mol.-Wärme ist nämlich für alle gleichatomigen Gase gleichgroß u. nimmt mit der Anzahl der Atome in der Mol. zu, da für mehratomige Mol. nicht nur Wärme verbraucht wird, um die Mol., sondern auch um die Atome in der Mol. in stärkere Bewegung zu setzen.

Z. B. zeigen die Gase der Argongruppe, welche keine chem. Verb. eingehen, u. deren Atomgew. daher unbekannt ist, daß ihre Mol.-Gew. dieselbe Mol.-Wärme haben, wie die auf chem. Wege als einatomig erkannte Molekel des Quecksilberdampfes (nämlich 2,98), woraus sich die Einatomigkeit der betr. Gase ergibt, bzw. daß das Atomgew. derselben ihrem Mol.-Gew. entspricht.

Die Zahl der Atome in der Mol. einer Verb. ergibt sich, nach Feststellung des Mol. Gew., aus der chem. Analyse der betr. Verb.; z. B. enthält Essigsäure, deren Mol. Gew. = 60 festgestellt wurde (S. 17 u. 20), in 60 Gew. T. 24 T. C, 4 T. H, 32 T. O, welche durch die entspr. Atomgew. dividiert, die Anzahl der Atome ergeben. also  $24/12 = 2$  Atome C,  $4/1 = 4$  Atome H,  $32/16 = 2$  Atome O, entspr. der Formel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

### Schreibweise für Atome, Molekeln, chemische Vorgänge.

#### 1. Chemische Symbole.

Die Elemente bezeichnet man in der chem. Schreibweise nur mit den Anfangsbuchstaben ihrer latein. Namen, denen man, wenn mehrere Elemente mit dem gleichen Buchstaben anfangen, noch einen zweiten Buchstaben aus ihrem Namen hinzufügt; diese Buchstaben heißen chem. Symbole u. haben auch quantitative Bedeutung, indem sie sowohl das betr. Element, als auch dessen Atomgew. bezeichnen. Die Tabelle enthält nur die mit Sicherheit als Elemente erkannten 87 Stoffe; dazu kommen noch 36 nur in Spuren oder unwägbar Mengen bekannte radioakt. Elemente u. fünf noch unbekannte Elemente (s. period. System der Elemente).

Best

Sym-  
bolAc  
Ad  
Ag  
Al  
Ar  
As  
Au  
B  
Ba  
Be  
Bi  
Br  
Bv  
CCa  
Cd  
Ce  
Cl  
Co  
Cr  
Cs  
Cu  
Dy  
Em  
Er  
Eu  
F  
Fe  
Ga  
Gd  
Ge  
HHe  
HgHo  
In  
Ir  
J  
K  
Kr  
La  
Li  
Lu  
Mg

u. Za

eine



Symbol	Name	Atomgewicht	Symbol	Name	Atomgewicht
Ac	Aktinium . . . . .	226	Mn	Mangan . . . . .	54,9
Ad	Aldebaranium . . . . .	173,9	Mo	Molybdän . . . . .	96,0
Ag	Silber, Argentum . . . . .	107,9	N	Stickstoff, Nitrogenium . . . . .	14,0
Al	Aluminium . . . . .	27,1	Na	Natrium . . . . .	23,0
Ar	Argon . . . . .	39,9	Nb	Niobium . . . . .	93,5
As	Arsen . . . . .	75,0	Nd	Neodymium . . . . .	144,3
Au	Gold, Aurum . . . . .	197,2	Ne	Neon . . . . .	20,2
B	Bor . . . . .	10,9	Ni	Nickel . . . . .	58,7
Ba	Barium . . . . .	137,4	Nt	Niton (= Emanat.) . . . . .	222,0
Be	Beryllium . . . . .	9,1	O	Sauerstoff, Oxygenium . . . . .	16,0
Bi	Wismut, Bismutum . . . . .	209,0	Os	Osmium . . . . .	190,9
Br	Brom . . . . .	79,9	P	Phosphor . . . . .	31,0
Bv	Brevium . . . . .	123,4	Pb	Blei, Plumbum . . . . .	207,2
C	Kohlenstoff, Carboneum . . . . .	12,0	Pd	Palladium . . . . .	106,7
Ca	Calcium . . . . .	40,1	Po	Polonium . . . . .	210,0
Cd	Cadmium . . . . .	112,4	Pr	Praseodym . . . . .	140,9
Ce	Cerium . . . . .	140,2	Pt	Platin . . . . .	195,2
Cl	Chlor . . . . .	35,5	Ra	Radium . . . . .	226,4
Co	Kobalt, Cobaltum . . . . .	59,0	Rb	Rubidium . . . . .	85,5
Cr	Chrom . . . . .	52,0	Rh	Rhodium . . . . .	102,9
Cs	Caesium . . . . .	132,8	Ru	Ruthenium . . . . .	101,7
Cu	Kupfer (Cuprum) . . . . .	63,6	S	Schwefel, Sulfur . . . . .	32,0
Dy	Dysprosium . . . . .	162,5	Sb	Antimon, Stibium . . . . .	120,2
Em	Emanation (= Niton) . . . . .	222	Sc	Scandium . . . . .	45,1
Er	Erbium . . . . .	167,7	Se	Selen . . . . .	79,2
Eu	Europium . . . . .	152,0	Si	Silicium . . . . .	28,3
F	Fluor . . . . .	19,0	Sm	Samarium . . . . .	150,4
Fe	Eisen (Ferrum) . . . . .	55,8	Sn	Zinn, Stannum . . . . .	119,0
Ga	Gallium . . . . .	69,9	Sr	Strontium . . . . .	87,6
Gd	Gadolinium . . . . .	157,3	Ta	Tantal . . . . .	181,5
Ge	Germanium . . . . .	72,5	Tb	Terbium . . . . .	159,2
H	Wasserstoff, Hydrogenium . . . . .	1,01	Te	Tellur . . . . .	127,5
He	Helium . . . . .	4,0	Th	Thor . . . . .	232,1
Hg	Quecksilber, Hydrargyrum . . . . .	200,6	Ti	Titan . . . . .	48,1
Ho	Holmium . . . . .	163,5	Tl	Thallium . . . . .	204,0
In	Indium . . . . .	114,8	Tu	Thulium . . . . .	169,4
Ir	Iridium . . . . .	193,1	U	Uran . . . . .	238,2
J	Jod . . . . .	126,9	V	Vanadium . . . . .	51,0
K	Kalium . . . . .	39,1	W	Wolfram . . . . .	184,0
Kr	Krypton . . . . .	82,9	X	Xenon . . . . .	130,2
La	Lanthan . . . . .	139,0	Y	Yttrium . . . . .	89,0
Li	Lithium . . . . .	6,9	Yb	Ytterbium . . . . .	173,5
Lu	Lutetium . . . . .	175,0	Zn	Zink . . . . .	65,7
Mg	Magnesium . . . . .	24,3	Zr	Zirkonium . . . . .	90,6

## 2. Chemische Formeln.

Die Bezeichnung des relat. Mol.-Gew. einer Verb. durch die Symbole u. Zahl der sie bildenden Atome nennt man chem. Formel (Molekelformel).

Die Anzahl der Atome eines Elementes in der Mol. bezeichnet man durch eine hinter das Symbol gesetzte kleine Zahl; z. B.  $H_2O$  = Wasser.



Eine vor einer Formel stehende große Zahl oder eine hinter einer eingeklammerten Formel stehende kleine Zahl bezieht sich auf die ganze Mol., bzw. auf das Eingeklammerte, z. B. bedeutet die Formel  $3\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$  3 Mol. Schwefelsäure; die Formel  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  für Ferrisulfat sagt aus, daß dessen Mol. aus 2 Atomen Eisen u. 3 Atomkomplexen  $\text{SO}_4$  besteht.

Solche Formeln, die nichts über die Anordnung der Atome in der Mol. angeben, heißen empirische Molekelformeln oder Bruttoformeln; sie geben die qual. und quant. Zusammensetzung, ferner das Molekelgew. u. die Anzahl der Atome in der Mol. an, weshalb man sie auch atomistische Molekelformeln nennt (S. 30).

Sie gestatten für gasförmige Verb. deren Volumverhältnisse u. deren Beziehungen zu anderen gasförmigen Stoffen zu berechnen, wobei der Sauerstoff mit dem Molekelgew. 32 u. dem Litergewicht 1,43 g als Grundlage dient (s. spezif. Gew. der Gase).

Die Molekelformel, z. B. des Ammoniakgases,  $\text{NH}_3$ , gibt daher an:

1. Daß es aus den Elementen Stickstoff (N) u. Wasserstoff (H) besteht.
2. Daß seine Mol. aus 1 Atom = 14,04 T. N u. 3 Atomen =  $3 \times 1,01$  T. H besteht, sowie daß sein Mol.-Gew. = 17,07 ist, denn  $14,04 + 3,03 = 17,07$ .
3. Daß 100 T. aus 17,75 T. H u. 82,25 T. N bestehen, denn  $17,07 \text{ NH}_3 : 3,03 \text{ H} = 100 \text{ NH}_3 : x \text{ H} (= 17,75)$ .
4. Daß seine Grammolekel (sein Mol), d. h. das in Grammen ausgedrückte Gewicht seiner Mol., 17,07 g wiegt.
5. Daß seine Mol. aus 1 Volum N u. 3 Vol. H gebildet wird u. daß diese Gase nach ihrer Verb. zu Ammoniakgas den Raum einnehmen wie 1 Mol. = 2 Vol. = 32 T. Sauerstoff.
6. Daß sein Litergew., d. h. das Gew. von 1 Liter  $\text{NH}_3$  Gas, = 0,76 g ist, denn Mol.-Gew. des Sauerstoffs: Mol.-Gew. des Ammoniaks = Litergew. des Sauerstoffs: Litergew. des Ammoniaks oder  $32 : 17,07 = 1,43 : x$  ( $x = 0,76$ ).
7. Daß sein Grammvolum, d. h. das Volum von 1 g  $\text{NH}_3$ , = 1,31 Liter ist, denn  $0,76 \text{ g NH}_3 : 1 \text{ Liter} = 1,0 \text{ g NH}_3 : x \text{ Liter}$  ( $x = 1,31$ ).
8. Daß sein Molekelvolum (Molvolum), d. h. das Volum seiner Grammolekel als Gas, 22,4 Liter beträgt (wie das aller Gase, S. 17), denn  $0,76 \text{ g NH}_3 : 1 \text{ Liter} = 17,07 \text{ g NH}_3 : x \text{ Liter}$  ( $x = 22,4$ ).
9. Das spezif. Gew. des Ammoniakgases (u. aller anderen Gase) erhält man durch Division seines Mol.-Gew. durch das Mol.-Gew. des als Einheit dienenden Gases, denn die spez. Gew. sind die relativen Gew. gleicher Vol. der betr. Gase (s. spezif. Gew. der Gase).

### 3. Chemische Gleichungen.

Die Beziehungen chem. Vorgänge durch die Symbole und Formeln der beteiligten Stoffe heißen chem. Gleichungen. In diesen Gleichungen stehen links die Symbole u. Formeln der in die Reaktion eintretenden, rechts der dabei entstandenen Stoffe.

Die Summe der Atome muß für jedes Element auf beiden Seiten die gleiche sein, daher sind chem. Gleichungen zugleich ein Ausdruck für das Gesetz der Erhaltung des Stoffes (Unzerstörbarkeit des Stoffes S. 7).

Wirken z. B. Schwefelquecksilber (Zinnober,  $\text{HgS}$ ) u. Eisen (Fe) aufeinander, so bildet sich Schwefeleisen u. Quecksilber; die entspr. Gleichung:  $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Hg}$  sagt aus: 232 T. Schwefelquecksilber (bestehend aus 32 T. Schwefel = S u. 200 T. Quecksilber = Hg) geben mit 56 T. Eisen = Fe erhitzt 88 T. Schwefeleisen (bestehend aus 32 T. Schwefel = S u. 56 T. Eisen = Fe) sowie 200 T. Quecksilber = Hg.

Schw  
gewor  
queck  
Schwe  
nicht

chun  
freier  
kulare

so we  
seitig

Atom  
Anza

der  
keit  
ander

als s  
Sätt  
Was  
Ato  
Mol.

setz  
1  
1  
1  
1

des S  
wert  
wert  
weil

da e  
hiera

oder

aufe  
mei  
Ato  
II  
CC  
Verb  
heiß



Man erfährt also aus der chem. Gleichung, daß aus je 232 Gewichtst. Schwefelquecksilber, die man verarbeitet, je 200 Gewichtst. Quecksilber gewonnen werden, u. daß man zur Zerlegung von je 232 Gewichtst. Schwefelquecksilber 56 Gewichtst. Eisen nehmen muß, welche man als 88 Gewichtst. Schwefeleisen wiedergewinnt. Die Lehre von den chem. Proportionen ist daher nicht nur für die reine Chemie wichtig, sondern auch für die angew. Chemie.

Der Einfachheit halber schreibt man atomistische Gleichungen, trotzdem die bei einem chem. Vorgange mitwirkenden freien Elemente stets als Mol. auftreten, also der Vorgang als molekulare Gleichung zu schreiben wäre, z. B.  $H_2 + Cl_2 = 2 HCl$  statt  $H + Cl = HCl$ .

### Wertigkeit und Äquivalenz der Atome.

#### 1. Wertigkeit der Atome.

Die Atomtheorie erklärt das Gesetz der multiplen Proportionen nur so weit, daß sich nach demselben die Atome der versch. Elemente gegenseitig in mehreren Verhältnissen vereinigen können.

Sie sagt aber nichts darüber, in wie vielen Verhältnissen die versch. Atome sich zu Mol. verbinden, u. warum diese Atome in einer gewissen Anzahl sich chem. leichter verbinden, als in einer anderen Anzahl.

Dies zu erklären versucht die Theorie von der Wertigkeit der Elemente, auch Valenztheorie oder Theorie der Atomigkeit genannt, indem sie jedem Atome die Fähigkeit zuschreibt, von andersartigen Atomen nur eine best. Anzahl binden zu können.

Man bezeichnet die atombindende Kraft eines Elements als seine Wertigkeit oder Valenz (seltener als Atomigkeit oder Sättigungskapazität); man mißt dieselbe nach der Zahl der Wasserstoffatome, oder anderer denselben gleichwertiger Atome, mit welchen ein Atom des betr. Elements zu einer Mol. zusammentreten oder welche es in einer Mol. zu ersetzen (substituieren, S. 28) vermag.

1 Atom Chlor,	Cl,	bildet mit 1 Atom Wasserstoff eine Mol. $HCl$
1 „ Sauerstoff,	O,	„ „ 2 Atomen „ „ „ $OH_2$
1 „ Stickstoff,	N,	„ „ 3 „ „ „ „ $NH_3$
1 „ Kohlenstoff,	C,	„ „ 4 „ „ „ „ $CH_4$

Demnach ist die atombindende Kraft des Chlors = 1, des Sauerstoffs = 2, des Stickstoffs = 3, des Kohlenstoffs = 4 usw., u. man nennt daher Chlor einwertig oder monovalent, Sauerstoff zweiwertig oder bivalent, Stickstoff dreiwertig oder trivalent usw.; man sagt auch statt Wertigkeit Affinitätseinheit, weil man gewisse Beziehungen der chem. Affinität zur Wertigkeit annimmt.

Aluminium verbindet sich nicht mit Wasserstoff, aber mit Chlor zu  $AlCl_3$ ; da ein Atom Chlor gleichwertig einem Atom Wasserstoff ist, so ergibt sich hieraus die Dreiwertigkeit des Aluminiums.

Man bezeichnet zuweilen die Wertigkeit durch römische Zahlen über oder neben dem betr. chem. Symbol des Atoms (s. unten).

Die Wertigkeit hängt, wie die chem. Affinität, von den aufeinander wirkenden Elementen ab u. hat daher für die meisten Elemente eine wechselnde Größe; jedoch zeigen die Atome eines jeden Elementes eine Maximalvalenz, z. B.:

II	IV	III	V	III	V	II	IV	IV	VI
CO	CO <sub>2</sub>	PCl <sub>3</sub>	PCl <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SCl <sub>2</sub>	SCl <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>

Verb., in welchen die betr. Atome nicht mit ihrer Maximalvalenz auftreten, heißen ungesättigte, z. B. CO, PCl<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>.



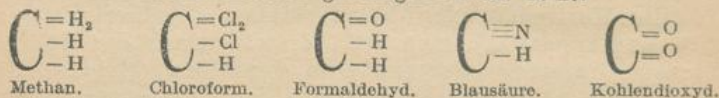
Auch auf Atomgruppen (Ionen u. Radikale, s. diese) wird der Begriff Wertigkeit angewendet, sowie auf Säuren u. Basen (s. diese).

Infolge der wechselnden Wertigkeit der Atome vieler Elemente gibt zwar die Valenztheorie keinen Aufschluß über alle Verb., welche das betr. Element bilden kann, aber die Kenntnis der Maximalwertigkeit des betr. Elements ist ein wichtiges Hilfsmittel zur annähernden Feststellung der Anzahl der möglichen Verb. desselben.

Die Valenztheorie hat zum Zwecke allgemeiner Anwendbarkeit (S. 32) viele Erweiterungen erhalten, von denen die von Abegg u. von Werner an Bedeutung gewinnen durch die Erkenntnis, daß die Atome aus neg. Elektronen bestehen, welche sich um einen pos. Kern in Kreisen bewegen und daß die Außenkreise, welche aus acht Elektronen bestehen, die stabilsten sind u. daß diese Außenelektronen die Wertigkeiten der Elemente bedingen.

## 2. Äquivalenz der Atome.

Viele chem. Vorgänge erfolgen derart, daß ein oder mehrere Atome an Stelle von Atomen anderer Elemente in die Mol. einer Verb. eintreten. Da Atome unteilbar sind, so kann dies nur erfolgen, indem ein Atom eines zweiwert. Elements an Stelle von zwei Atomen eines einwert. Elements tritt, oder daß ein Atom eines dreiwert. an Stelle von drei Atomen eines einwert. oder an Stelle von einem Atom eines zweiwert. plus einem Atom eines einwert. Elements tritt usw., d. h. die Summen der Wertigkeiten der sich vertretenden Atome müssen gleichgroß sein. Z. B.:



Der Austausch von Atomen der Mol. einer Verb. gegen andere Atome (oder gegen Atomgruppen) heißt Substitution u. ist aus vorerwähnten Gründen ein wichtiges Mittel um das Molekelgew. org. Verb. auf chem. Wege (S. 21), sowie die Wertigkeit u. das Atomgew. eines Elements aus einer Verb. desselben festzustellen (S. 23,4 u. 27,1).

Die Gewichtsmengen der Elemente, welche gleichen chem. Wert (Äquivalenz) zeigen, heißen chem. Äquivalente, Äquivalentgewichte oder Ersatzgewichte u. sind die Teile der Atomgewichte, welche je einer Wertigkeit des betreffenden Atoms entsprechen. Das Äquivalentgew. eines Elements ist also sein Atomgew. dividiert durch seine Wertigkeit.

Läßt man auf Jodwasserstoff (HJ) oder Bromwasserstoff (HBr) Chlor (Cl) einwirken, so wird dadurch Jod oder Brom frei:  $\text{HBr} + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{Br}$ ,  $\text{HJ} + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{J}$ ; also ersetzt ein Atom Chlor (35,4 T.) ein Atom Brom (80 T.) oder ein Atom Jod (126,9 T.); es haben demnach diese Atome gleichen Wert.

Sauerstoff (O) macht ebenfalls aus Jodwasserstoff Jod frei u. tritt an dessen Stelle:  $2\text{HJ} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$ ; die Gleichung zeigt, daß O nicht den chem. Wert besitzt, wie Brom u. Jod, sondern zweiwert. ist, also die einem Atom Chlor, Brom oder Jod gleichwert. Menge  $\text{O} = \frac{1}{2}$  Atom  $\text{O} = 8$  T. ist.

Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) besteht aus 1 Atom N u. 3 Atomen H, folglich ist 1 Atom N (= 14,04 T.) äquivalent 3 Atomen (3,03 T.) H, u. 1 Atom (1,01 T.) H ist äquivalent  $\frac{1}{3}$  Atom N (= 14,04/3 = 4,68 T.)

Entsprechend der wechselnden Wertigkeit der Atome vieler Elemente muß bei diesen auch das Äquivalentgew. einen wech-



selnden Wert haben; (Beispiel S. 10), weshalb die Äquivalentgew. (Verbindungsgew.) durch die eindeutigen Atomgew. verdrängt wurden.

Die Äquivalentgew. sind nämlich identisch mit den früher gebrauchten Verbindungsgew., welche auch bei den bis S. 10 angeführten Beispielen chem. Vorgänge zur Anwend. kamen; ihre Kenntnis ist zur Kontrolle der Atomgew. unentbehrlich (S. 23).

Auch auf Atomgruppen (Ionen u. Radikale, s. diese) sowie auf Säuren u. Basen (s. Maßanalyse) wird der Begriff Wertigkeit bzw. Äquivalenz angewendet.

### Aufbau der Molekeln.

Mol. der Elemente können aus einem oder mehreren gleichartigen Atomen aufgebaut sein (S. 12) u. muß daher auch für die Bild. von solchen mehratomigen Mol. eine chem. Affinität zwischen gleichartigen Atomen vorhanden sein.

Mol. der Verb. sind meist nur aus wenigen ungleichartigen Atomen aufgebaut, aber namentlich bei org. Verb. kann die Zahl der Atome in der Mol. sehr groß sein, z. B. enthält eine Mol. Stearin,  $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$  die Zahl von 173 Atomen, wird aber nur aus drei versch. Atomarten gebildet.

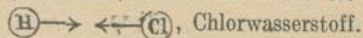
Wertigkeiten können nicht frei an Atomen bestehen, daher müssen verschiedenartige oder gleichartige Atome oder auch Atomgruppen mit freien Wertigkeiten sofort durch diese sich miteinander verbinden (verketteten).

### 1. Verkettung der Atome.

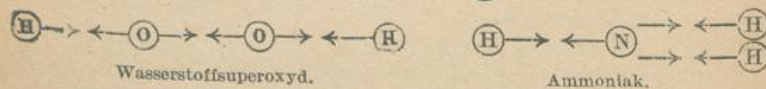
Die Annahme einer Wertigkeit der Atome bedingt die Folgerung, daß die einzelnen Atome in der Mol. einer Verb. nicht gemeinsame chem. Anziehungskraft aller vorhandenen Atome zusammenhält, sondern daß diese Anziehung nur von Atom zu Atom wirkt.

Wertigkeiten können nicht an Atomen frei bestehen, daher müssen sich Atomgruppen, sowie verschiedenartige oder gleichartige Atome mit freien Wertigkeiten sofort durch diese verbinden (verketteten).

Einwertige Atome kann man, wenn man ein grobmechanisches Bild gebraucht, als Kugeln betrachten, welche nur einen Haken haben und dadurch nur mit einer anderen Atomkugel verbunden werden können; ist diese zweite Atomkugel gleichfalls einwertig, so kann kein weiteres Atom mehr angefügt werden, denn die Kette ist geschlossen, z. B.:



Ist das zweite Atom mehrwertig, so wird von seinen Wertigkeiten nur eine zur Bindung des einwertigen Atoms verbraucht, seine übrigen Wertigkeiten können weitere Atome binden und so die Kette der Atome verlängern, z. B.:  $\text{H} \rightarrow \leftarrow \text{O} \rightarrow \leftarrow \text{H}$ , Wasser.

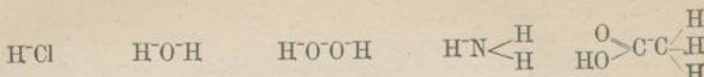


Wasserstoffsperoxyd.

Ammoniak.

Gewöhnlich bezeichnet man die gegenseitige Bindung von je einer Wertigkeit zweier Atome durch einen Strich oder Punkt, z. B.:





Chlorwasserstoff. Wasser. Wasserstoffsperoxyd. Ammoniak. Essigsäure.

Die gegenseitige Bindung (Verkettung) der Atome in der Mol. nach ihrer Wertigkeit heißt chem. Konstitution oder Struktur der Verb.; das Grundprinzip der chem. Struktur besteht darin, daß jede Wertigkeit eines Atoms je eine Wertigkeit eines anderen Atoms bindet.

Nach diesem Prinzip aufgestellte Formeln, welche also die Anschauung über den Aufbau an der Mol. einer Verb. aus Atomen oder Atomgruppen mehr oder minder eingehend ausdrücken, heißen rationale Molekel-formeln, kürzer Struktur- oder Konstitutionsformeln (s. S. 26).

Namentlich das Studium der chem. Umsetzungen, der versch. Darst. u. der Isomeren (S. 31) der Kohlenstoffverb. führte zur Annahme einer best. Anordnung der Atome in der Mol.; die Atome denkt man sich bei der Schreibweise der Formeln in einer Ebene liegend, während in Wirklichkeit die Atome einer Molekel, die ja ein räumliches Gebilde ist, nach allen drei Dimensionen des Raumes verteilt sein müssen (s. Stereochemie u. unten).

## 2. Allotropie, Isomerie, Tautomerie.

Stoffe von versch. chem. Zusammensetzung haben stets versch. Eigensch., hingegen können viele Stoffe von gleicher chem. Zusammensetzung ganz versch. Eigensch. besitzen.

Allotropie (allos anders, tropos Wendung) heißt die Erscheinung, daß viele, namentlich feste Elemente in versch. Modif. (Spielarten) auftreten, welche versch. physik. u. auch manche versch. chem. Eigensch. zeigen, so daß man oft glauben könnte, ganz versch. Elemente vor sich zu haben; z. B. ist dies beim Kohlenstoff der Fall, welcher als Diamant, Graphit u. Kohle auftritt (s. ferner Ionenallotropie).

Allotropie beruht darauf, daß die versch. Modif. des betr. Elements versch. Mol.-Größe, also eine versch. Anzahl von Atomen in der Mol., haben u. daß zugleich der Gehalt an freier Energie bei den Mol. der versch. Modif. versch. groß ist; bei Elementen, deren Mol.-Gew. nicht feststellbar ist, zeigte die Röntgenoptik versch. Lagerung der Atome in der Mol. (s. S. 34).

Auch das Auftreten eines Elements in versch. Kristallformen (s. Polymorphie), wodurch nur Verschiedenheit best. physik. Eigensch. (spez. Gew., spez. Wärme usw.) bedingt wird, sowie das durch mehr oder minder feine Verteilung best. Elemente bedingte Auftreten derselben in versch. Farbstufen (z. B. der versch. roten Modif. des Phosphors) wird oft als Allotropie betrachtet.

Isomerie (isos gleich, meros Teil) heißt die Erscheinung, daß best. Verb. von gleicher quant. u. qualit. Zusammensetzung in mehreren Arten auftreten, welche ganz versch. chem. u. physik. Eigensch. haben.

Isomerie tritt namentlich bei C-Verb. auf u. trägt zur Erhöhung der großen Anzahl derselben mit bei.

Man unterscheidet Polymerie (Isomerie im weiteren Sinne), Isomerie (Isomerie im engeren Sinne), Tautomerie u. Stereoisomerie; Metamerie ist ein veralteter Begriff, der jetzt Isomerie im engeren Sinne bedeutet; physik. Isomerie war früher ein Begriff für Polymorphie (s. oben); Ionenisomerie s. elektrol. Dissoz



Polymerie wird bedingt durch versch. Molekelgröße; Verb. von versch. Eigensch., die bei gleicher qualit. u. quant. Zusammensetzung versch. Molekelgew. haben, heißen polymere, z. B.

$\text{NO}_2$ , Stickstoffdioxyd.	$\text{N}_2\text{O}_4$ , Stickstofftetraoxyd.	$\text{ClO}_2$ , Chlordioxyd.	$\text{Cl}_2\text{O}_4$ , Chlortetraoxyd.
$\text{CH}_2\text{O}$ , Formaldehyd.	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , Essigsäure.	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , Milchsäure.	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , Traubenzucker.

Isomerie wird bedingt durch versch. Anordnung der Atome in der Mol. bei gleicher Molekelgröße; Verb. von versch. Eigensch., die bei gleicher qualit. u. quant. Zusammensetzung gleiches Molekelgew. haben, heißen isomere. Z. B. gilt die allgemeine (empirische) Molekelformel  $\text{NC}_2\text{H}_7$  für zwei Verb. von ganz versch. Eigensch., deren Strukturformeln  $\text{CH}_3\text{NHCH}_3$  u.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  aber sofort die Ursache der Verschiedenheit erkennen lassen.

Tautomerie (s. org. Chemie) heißt die Erscheinung, daß ein u. dieselbe Verb. im flüss., bzw. gelösten Zustande so zu reagieren vermag, daß man für dieselbe zwei ganz versch. Strukturformeln aufstellen kann, während meist nur die der einen Formel entspr. Verb. beständig u. daher darstellbar ist; z. B. reagiert Salpetrigsäure  $\text{HNO}_2$  so, daß man für sie die Strukturformel  $\text{O}^-\text{N}^+\text{OH}$  u.  $\text{H}^-\text{NO}_2$  annehmen kann (s. aliph. Nitroderivate).

Stereoisomerie (s. org. Chemie) heißt die Erscheinung, daß eine Verb. Isomere mit namentlich versch. physik. Eigensch. bildet, deren Verschiedenheit sich nicht durch die Strukturtheorie erklären läßt, sondern nur durch eine räumliche Verteilung der Valenzen best. Atome u. dementspr. durch eine versch. räumliche Lagerung der Atome in der Mol.

Z. B. kennt man vier Weinsäuren von nahezu gleichen chem., aber versch. physik. Eigensch., für die, nach der üblichen Annahme der Lagerung der Atome in einer Ebene, keine versch. Strukturformeln aufgestellt werden können.

Die Atome bilden die Bausteine, aus denen das Gebäude der Mol. errichtet wird; wie man aus derselben Anzahl von Bausteinen zwei ganz versch. Gebäude errichten kann, so läßt sich als Folge der versch. Anordnung der Atome in der Mol. die Existenz von Verb. vorausschen, welche, trotzdem sie aus gleichviel Atomen der gleichen Elemente bestehen, versch. Eigensch. zeigen werden.

Die Valenztheorie gestattet jede mögliche Atomverkettung zu berechnen, aber die Schwierigkeit der Berechnung wächst mit der Anzahl der Atome in der Mol. u. der Verschiedenheit derselben, also namentlich bei C-Verb. (S. 30).

Außerdem lassen sich für zahlreiche Verb. mehr versch. Strukturformeln aufstellen, als Isomere dargestellt werden konnten; dies beruht entweder auf der Unbeständigkeit der einen oder anderen Isomerie (Tautomerie, s. oben) oder auf der Schwierigkeit, bzw. Trennung der versch. Isomeren (z. B. der für die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  möglichen 802 Isomeren, s. aliph. K. W.).

Andererseits sind, namentlich von C-Verb., mehr Isomere bekannt, als die Strukturtheorie voraussieht, was die zur Stereochemie erweiterte Strukturtheorie erklärt (s. oben, Stereoisomerie).

### Aufbau der Molekelverb. und komplexen Verb.

Die Konstitution von Verb., welche durch Zusammentritt gesätt. einfacherer Verb. entstehen, läßt sich durch Annahme einer gegenseitigen Bindung der zusammentretenden Mol. zu einer neuen größeren Mol. nicht erklären, da die für gew. den die betr. Verb. bildenden Atomen zukommenden Maximalwertigkeiten schon gegenseitig verbraucht sind; hierher gehören die Verb. der Salze mit Kristallwasser oder Ammoniak, z. B.  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ,

H  
H  
H

re.  
der  
oder  
arin,  
adet.  
ung  
ppen  
kel-  
(26).  
st. u.  
best.  
reib-  
tome  
ionen

Eigen-  
tzung

nung,  
auf-  
sch.  
ch zu  
aphit

nents  
haben  
modif.  
zeigt

Poly-  
Gew.,  
ertei-  
(z. B.  
chtet.  
best.  
Arten

g der

eren  
merie  
t Iso-  
ein  
Dissoz



$\text{CoCl}_3 + 3 \text{NH}_3$ , ferner die Doppelsalze, z. B.  $\text{MgSO}_4 + \text{KCl} + 3 \text{HOH}$  u. die komplexen Verb.

Komplexe Verb. sind durch Zusammentreten versch. einfacher gesätt. Verb. entstehende Additions- oder Molekelverb. (S. 31), die aber einen Atomkomplex enthalten, der in den zusammentretenden Salzen nicht vorhanden war; daher zeigen sie im Gegensatz zu Doppelsalzen in Lös. nicht mehr die chem. Reaktionen der Ionen der sie bildenden Mol., sondern die der Ionen eines neuen Atomkomplexes. Z. B. entsteht beim Zusammentritt von  $2 \text{KCl} + \text{PtCl}_4$  das komplexe Salz Kaliumplatinichlorid  $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$ , das nicht mehr die Reaktionen der Ionen des Platins u. Chlors, sondern der Ionen  $\text{K}_2$  u. des Komplexions  $\text{PtCl}_6$  gibt.

Zahlreiche Verb., welche man früher für Doppelsalze hielt, haben sich durch das Verhalten ihrer Lös. als komplexe Verb. erwiesen.

Die Ionentheorie definiert komplexe Verb. als solche, welche, wenn sie der elektrol. Dissoz. fähig sind (s. diese), dabei Kationen oder Anionen liefern, die komplizierter zusammengesetzt sind als die Ionen der sie aufbauenden einfachen Verb. u. daher komplexe Ionen heißen.

Komplexanionen [] finden sich z. B. in Salzen wie  $\text{K}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$ ,  $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$ ,  $\text{K}_2(\text{SiF}_6)$ ,  $\text{Na}_2(\text{HgCl}_4)$ , welche aus den einfachen Salzen  $3 \text{KNO}_2 + \text{Co}(\text{NO}_2)_3$ ,  $2 \text{KCl} + \text{PtCl}_4$ ,  $2 \text{KF} + \text{SiF}_4$ ,  $2 \text{NaCl} + \text{HgCl}_2$  entstehen.

Komplekkationen [] finden sich z. B. in Salzen wie  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , welche aus den einfachen Verb.  $\text{CuSO}_4 + 4 \text{NH}_3$ ,  $\text{CrCl}_3 + 6 \text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 + 6 \text{NH}_3$  entstehen können (S. 33).

### 1. Die Koordinationstheorie.

Die Valenztheorie versagt bei der Erklärung der Verb. mit Kristallw. u. bei den anorg. u. org. Molekelverb.; hingegen gelingt diese (außer für Doppelsalze) der Koordinationstheorie oder Wernerschen Theorie, welche annimmt, daß eine best. Zahl, die Koordinationszahl für die Bild. komplexer Verb. von Bedeutung ist.

Diese Zahl ist sechs, seltener vier, u. gibt an, wie viele Liganden, d. h. Atome, Atomgruppen oder Mol., mit dem Metallatom der betr. Verb. als Zentralatom oder Koordinationszentrum verbunden sind u. so ein Komplexanion oder Komplekkation oder einen neutralen Komplex bilden; wie ein Zentralatom können auch Atomgruppen oder sogar gesätt. Mol. wirken.

Die einem solchen Zentralkomplex angelagerten Atome oder Atomgruppen (Liganden) sind als dem Komplex entgegengesetzt elekt. geladene Ionen bei der elektrol. Dissoz. abspaltbar, während der Zentralkomplex bestehen bleibt; z. B. zerfällt dabei  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  nicht, ist also eine neutrale Mol., hingegen zerfällt  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  in die Ionen  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 + \text{Cl}_3$ , ferner  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  in die Ionen  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl} + \text{Cl}_2$  u.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  in die Ionen  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{Cl}$ , u. dementspr. sind in diesen Verb. keine oder drei oder zwei oder ein Chloratom als Anionen durch Silbernitrat fällbar.

Die in den Klammern [] stehenden Gruppen sind also direkt an das Zentralatom gebunden, während die außerhalb stehenden Atome an das Komplexion gebunden sind, ohne daß ein best. Atom die Bindung vermittelt.

Die Wernersche Theorie nimmt ferner an, daß bei der Bild. von Molekelverb. weitere Wertigkeiten (Nebervalenzen) der Elemente auftreten, welche bei der Bild. einfacher Verb. nicht zur Wirkung kommen, sondern erst, wenn die normalen Wertigkeiten (Hauptvalenzen) verbraucht sind; während also Hauptvalenzen Atome oder Atomgruppen verbinden, können Nebervalenzen nur Molekeln verbinden, z. B.  $\text{CoCl}_2 + 6 \text{NH}_3$  zu  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ .

Bei der Bild. komplexer Verb. verteilen sich die Wertigkeiten derart, daß sie gleichmäßig vom Zentralatom ausgehen u. dabei eine best. Anzahl von Liganden zu dem nicht ionisierbaren (Zentralkomplex) zusam-

menhalte  
Atom geb

Me  
denen üb  
auf Salze  
zweiwert.  
(M) (F)p  
durch org  
z. B. [Co  
Die  
einer best  
so festgel  
sind die

Me  
Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>  
spalten k  
reste, sin  
bzw. grö  
betracht  
bei der e  
zwei Cl-  
K

2 H<sub>2</sub>O =  
HgCl<sub>2</sub> =  
der Zahl  
Sa  
gleichart  
polysäur  
Z.

= 3H<sub>2</sub>C  
tamolyb  
H<sub>2</sub>Mo<sub>12</sub>I  
Is

innerhal  
[Co(Br)(  
nung der  
durch A  
eines Q

De  
eine räu  
Zentralk  
stoffverh  
Richtung  
Anordnu

Be  
Isomerie  
an den s  
Zentralk  
an die s  
dann dr

U  
an ein  
auf el  
W

bilden,  
OsO<sub>4</sub> +  
Ordnu

A r



menhalten, der dann weitere Wertigkeiten zeigt (ohne daß diese an ein best. Atom gebunden sind), an welche sich nun noch Atome usw. anlagern können.

## 2. Wichtige komplexe Verb. u. deren Isomerien.

Metallamminsalze (Ammoniakate oder Metallammoniakverb.), von denen über 1700 bekannt sind, entstehen durch Einw. von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) auf Salze des zwei- u. vierwert. Rhodiums, Iridiums, Palladiums, Platins, des zweiwert. Nickels, des dreiwert. Kobalts u. Chroms u. haben die allg. Formel  $(M)(R)p(A)q$ , in der M = Metall, R = Säurerest, A = Ammoniak, das auch durch org. Derivate wie  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  oder durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Mol. vertreten sein kann, z. B.  $[\text{CO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  Tetrammindiaquocobaltchlorid.

Die Bild. von Metallamminen (Amminen) hört nach Anlagerung einer best. Zahl von  $\text{NH}_3$ -Mol. an das Zentralatom auf; die  $\text{NH}_3$ -Mol. sind meist so festgebunden, daß sie durch stärkere Basen nicht freigemacht werden, auch sind die Säurereste nur teilweise oder nicht durch entspr. Reagenzien fällbar.

Metallamminsalze zweiwert. Metalle, in denen  $p + q = 4$  ist, z. B.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  u. drei u. vierwert. Metalle in den  $p + q = 6$  ist, z. B.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ , spalten keine Ionen ab u. enthalten dementspr. keine als solche fällbaren Säurereste, sind also neutrale komplexe Verb.; Metallamminsalze, in denen  $p + q = 5$ , bzw. größer als 6 ist, sind als Salze der vorerwähnten neutralen Komplexe zu betrachten, denn sie spalten die Zahlen 4 bzw. 6 überschreitenden Atome usw. bei der elektrolyt. Dissoz. ab, z. B.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$  ein Cl-Ion,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  zwei Cl-Ionen, d. h. die anderen Cl-Atome sind durch Silbernitrat nicht fällbar.

Komplexe Säuren, z. B.  $\text{SiF}_4 + 2 \text{HF} = [\text{SiF}_6]\text{H}_2$  oder  $\text{H}_2\text{SnO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{H}_2$ , bzw. Salze frei unbekannter Säuren, z. B.  $2 \text{NaCl} + \text{HgCl}_2 = [\text{HgCl}_4]\text{Na}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 + 3 \text{KNO}_2 = [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$ , entsprechen nach der Zahl ihrer Liganden der Koordinationszahl.

Sauerstoffpolysäuren, die durch Austritt von n-Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus m-Mol. gleichartiger Säuren (Isopolysäuren) oder ungleichartiger Säuren (Heteropolysäuren) entstehen, entsprechen gleichfalls der Koordinationszahl.

Z. B. Dichromsäure  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2 \text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , Trichromsäure  $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} = 3 \text{H}_2\text{CrO}_4 - 2 \text{H}_2\text{O}$ , Metawolframsäure  $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{13} = 4 \text{H}_2\text{WO}_4 - 3 \text{H}_2\text{O}$ , Heptamolybdänsäure  $\text{H}_4\text{Mo}_7\text{O}_{22} = 7 \text{H}_2\text{MoO}_4 - 4 \text{H}_2\text{O}$ , Phosphormolybdänsäure  $\text{H}_4\text{Mo}_{12}\text{PO}_{42} = 12 \text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 - 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Isomerien entstehen hier durch versch. Anordnung der Liganden innerhalb oder außerhalb des Zentralkomplexes, z. B.  $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$  u.  $[\text{Co}(\text{Br})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  oder bei Komplexen mit der Zahl vier durch versch. Anordnung der Liganden innerhalb des Zentralkomplexes, z. B. bei  $[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  durch Annahme einer versch. Stellung der vier Liganden an den vier Ecken eines Quadrats, in dessen Mitte das Zentralatom steht.

Da die Theorie ein Zentralatom annimmt, so kann den Formeln nur eine räumliche Bedeutung zukommen u. in der Tat lassen sich Isomerien in Zentralkomplexen mit der Zahl sechs, ebenso wie gewisse Isomerien der Kohlenstoffverb., nur durch versch. Anordnung der Liganden (S. 32) nach den drei Richtungen des Raums u. nicht wie bei Komplexen mit vier Liganden durch Anordnung in der Ebene eines Quadrats erklären.

Bei Komplexen mit der Zahl sechs erklärt sich das Auftreten von zwei Isomerien durch die Annahme, daß die sechs Liganden auf zwei versch. Arten an den sechs Ecken eines Oktaeders gebunden sein können, in dessen Mitte das Zentralatom steht, während die Annahme einer versch. Lagerung der Liganden an die sechs Ecken in der Ebene eines Sechsecks nicht richtig sein kann, da dann drei Isomere bekannt sein müßten. (s. Stereoisomerie der C-Verb.).

Unter Annahme einer räumlichen Anordnung der Liganden an einem Zentralatom läßt sich die Koordinationstheorie auch auf einfache Salze u. Säuren anwenden.

Während Verb. wie  $\text{RuO}_3$ ,  $\text{OsO}_3$  mit W. die Säuren  $\text{H}_2[\text{RuO}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{OsO}_4]$  bilden, tun dies die höheren Oxyde  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ , wider Erwarten nicht, denn  $\text{OsO}_4 + \text{H}_2\text{O} = [\text{OsO}_5]\text{H}_2$  kann nach der Theorie nicht bestehen, da es die Ordnungszahl 4 der Gruppe überschreitet; in der phosphorigen Säure  $\text{H}_3\text{PO}_3$

HOH

ein-  
verb.  
tenden  
lsalzen  
n Mol.,  
t beim  
chlorid  
Chlors,hielt,  
sen.  
enn sie  
liefern,  
ten ein- $(\text{NO}_2)_4$ ,  
 $\text{NO}_2 +$   
 $)]\text{SO}_4$ ,  
4  $\text{NH}_3$ ,kristallw.  
Doppel-  
welche  
ie Bild.n, d. h.  
erb. als  
so ein  
bilden;  
wirken.  
gruppen  
nen bei  
bleibt;  
dingegen  
2 in die  
- Cl, u.  
loratoman das  
es Kom-  
ittelt.  
molekel-  
, welche  
t, wenn  
end also  
valenzenderart,  
Anzahl  
zusam-



sind nur 2 H-Atome durch Metalle ersetzbar, in der unterphosphorigen Säure  $H_3PO_2$  nur ein H-Atom, was durch ihre Koordinationszahl 4 erklärt wird, denn  $H_3PO_4 = H_3[PO_4]$ ,  $H_3PO_3 = H_2[HPO_3]$ ,  $H_3PO_2 = H(H_2PO_2)$ .

#### *Existenz der Atome und Molekeln.*

Die 1802 von Dalton aufgestellte Theorie der Atome u. die 1811 von Avogadro aufgestellte Theorie der Molekeln waren von größter Bedeutung für die Entwicklung der allg. Naturwissenschaften, aber trotzdem konnte die Existenz von Atomen u. Mol. nicht direkt bewiesen werden, wenn auch die kinetische Gastheorie (S. 63), die Gasgesetze (S. 16) u. der Wechsel der Formarten (S. 52) dieselbe sehr wahrscheinlich machte.

Eine direkte Sichtbarmachung oder Wägung der Atome u. Mol. ist wegen deren Kleinheit mit den feinsten Mikroskopen oder Wagen unmöglich, aber eine ganze Reihe von indirekten Methoden gestatten auf Größe, Gewicht der Mol. oder Zahl derselben in der Raumeinheit zu schließen u. da die Zahl der Atome bekannt ist, welche eine Mol. bilden, auch auf die betr. Werte der Atome. Die so erhaltenen, übereinstimmenden Resultate bestärkten immer mehr die Annahme der Existenz der Mol. u. Atome, welche sich schließlich durch deren indirekte Sichtbarmachung als Tatsache erwies.

#### **1. Sichtbarmachung der Molekeln u. Atome.**

Gewisse Stoffe, z. B. Harze, lassen sich als kolloide Lös. (s. diese) so fein verteilen, daß die erhaltene Lös. den Übergang von einer feindispersen zu einer molekulardispersen Lös. bildet, so daß die darin enthaltenen Stoffteilchen in ihrer Größe derjenigen der Mol. äußerst nahe kommen müssen; diese kleinsten Teilchen erzeugen Beugungserscheinungen des Lichtes, welche das Ultramikroskop als helle Scheibchen auf dunklem Grunde erkennen läßt; die Zählung dieser Scheibchen in best. Schichten der Lös. gestattet die Berechnung der Gesamtzahl aller vorhandenen Teilchen u. da das Gewicht der zur Lös. verwendeten Stoffmenge bekannt ist, so ergibt sich durch Division derselben durch die Zahl der Stoffteilchen das absolute Gewicht u. aus diesem die absolute Größe jedes einzelnen Teilchens, die den anderweitig für Mol. aufgefundenen Werten entsprechen (s. unten).

Beobachtet man durch ein Mikroskop bei starker Vergrößerung eine feine Suspension in einer Flüss., so sieht man, daß die suspendierten Stoffteilchen ohne jede äußere Beeinflussung jahrelang eine unregelmäßige Bewegung machen, die Brownsche Bewegung heißt (der zweite Hauptsatz der mech. Wärmetheorie gilt nicht mehr, wenn bewegte Teilchen die Grenze des Stofflichen erreichen); mißt man die Größe dieser Bewegung an den in einer kolloiden Lös. durch das Ultramikroskop noch eben sichtbaren Teilchen (s. kolloide Lös.), so ergibt sich für ihre Bewegungsgröße eine vollkommene Übereinstimmung mit der nach der kinetischen Gastheorie für Mol. berechneten; wie aus der Größe der Bewegung der Mol. in Gasen, läßt sich auch aus derjenigen der kolloiden Teilchen die Zahl der Mol. im cem ableiten.

Durch die mit Röntgenstrahlen in Kristallen erzeugten Beugungserscheinungen (Gitterspektren) hat man photogr. Bilder erhalten, welche aus einer Anzahl von Punkten bestehen, deren Anordnung nicht nur die Symmetrie der Kristallbausteine, sondern auch die genaue Lagerung derselben, sowie deren gegenseitige Entfernung zeigt.



Die durch verwickelte mathem. Technik aus diesen Punkten ableitbaren Bilder stimmen mit den theoretisch früher schon für Krist. angenommenen Anordnungen der Atome oder Mol. (als sog. Raumgitter, s. krist. Stoffe) vollkommen überein; die so sichtbar gemachten Beugungserscheinungen rühren aber nicht von Molekeln, sondern von den Atomen der den Kristall bildenden Elemente her, es ist also hier eine Sichtbarmachung der Atome gelungen (S. 59).

Auch amorphe u. viele kolloide Stoffe, sowie flüss. org. Verb. liefern bei der Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen Punktsysteme, bei denen die daraus abgeleiteten Bilder die Lagerung der Atome in den betr. Stoffen angeben.

## 2. Zahl, Gewicht u. Grösse der Molekeln u. Atome.

Die absolute Zahl der Mol. in einem best. Volum, nach versch. indirekten Methoden festgestellt, wurde stets von solcher annähernder Gleichheit gefunden, daß diese Resultate schon länger die Existenz der Mol. u. folglich auch der Atome vermuten ließen. Die wichtigsten Methoden gingen aus von der auf der Molekeltheorie beruhenden kinet. Theorie der Gase (s. gasförmige Stoffe) u. von der elekt. Ladung d. Mol. u. Ionen; auch die Diffusionsgeschw. der Gase, ferner die Plancksche Strahlungstheorie gestatten die Berechnung der Zahl der Mol. in der Raumeinheit.

Die Zahl der Atome in der Mol. eines Elements ergibt sich aus den S. 23 besprochenen Methoden, die Zahl der Atome in der Mol. einer Verb. aus ihrer auf das Mol. Gew. berechneten chem. Zusammensetzung (S. 24).

Die Zahl der Mol. im ccm eines Gases heißt Loschmidtsche Zahl u. beträgt für jeden Stoff 27,6 Trillionen oder  $27,6 \cdot 10^{18}$ ; aus dieser Zahl berechnet sich die Avogadro'sche Zahl, d. h. die absolute Anzahl der Mol. in einer Grammol., mit  $27,6 \cdot 10^{18} \times 22\,400 = 61,4 \cdot 10^{22}$ , denn alle Grammol. gasförm. Stoffe nehmen 22 400 ccm ein (S. 18); daß Mol. u. Atome äußerst geringe Dimensionen haben müssen, ergab sich schon aus der möglichen enormen Verteilbarkeit von Riech- u. Farbstoffen im Raum u. durch Darst. von Ölschichten u. Goldblättchen von 0,5 milliontel mm Dicke.

Die Zahl der Mol. im ccm eines Gases ergibt sich aus der mittleren Weglänge (s. unten) u. der Größe (dem Volum) der Mol.; nämlich in dem zylindrischen Raume, den eine als Kugel gedachte Mol. bei ihrer mittleren Weglänge durchfliegt, kann keine zweite Mol. vorhanden sein, so groß also das Verhältnis dieses zylindrischen Raumes (Best. aus dem Radius der Mol. s. unten) zu einem ccm ist, so groß ist auch die Zahl der Mol. im ccm eines Gases.

Das absolute Gewicht der Mol. u. Atome ergibt sich aus der Avogadro'schen Zahl, d. h. eine Grammol. Wasserstoff = 2 Gramm enthält  $61,4 \cdot 10^{22}$  Mol.; also wiegt eine Mol.  $2/61,4 \cdot 10^{22} = 3,25 \cdot 10^{-24}$  g = 3,24 Quadrilliontel g u. da eine Mol. Wasserstoff 2 Atome enthält, so wiegt ein Atom Wasserstoff die Hälfte, also  $1,62 \cdot 10^{-24}$  g, eine Mol. Sauerstoff wiegt dementspr.  $32/61,4 \cdot 10^{22}$  g, ein Atom Sauerstoff  $16/61,4 \cdot 10^{22}$  g usw.

Die Größe der Molekel ergibt sich aus deren Radius (wenn man der Einfachheit halber für alle Mol. Kugelgestalt annimmt), welcher sich aus der mittleren Weglänge  $\times$  dem Kondensationskoeffizienten  $d/d'$  berechnet. Während bei Gasen der Mittelpunkt einer Mol. um deren (aus der kinetischen Gastheorie ableitbaren) mittlere Weglänge verschoben werden muß, bis er eine andere Mol. trifft, ist anzunehmen, daß bei flüss. oder festen Stoffen die Mol. so dicht liegen, daß der Mittelpunkt einer Mol. nur um deren Radius verschoben werden muß, um eine andere Mol. zu treffen; es wird sich also der kleinere Radius ( $r'$ ) einer Mol. zu deren größeren mittleren Weglänge ( $w$ )



ebenso verhalten, wie die kleinere Dichte des Volums eines gasförmigen Stoffs ( $d$ ) zu der größeren Dichte des Volums desselben Stoffs im festen oder flüss. Zustand ( $d^1$ ), also  $r' : w = d : d'$  u. demnach ist  $r' = w \cdot d/d'$ .

Hieraus ergibt sich der Radius einer Mol. Helium zu  $0,85 \cdot 10^{-8}$ , einer Mol. Wasserstoff zu  $1,0 \cdot 10^{-8}$ , einer Mol. Quecksilber zu  $1,4 \cdot 10^{-8}$ .

Die Größe der Atome. Da die Mol. von Helium u. Quecksilber einatomig sind, so ergibt sich bei ihnen auch der Radius ihrer Atome u. man muß annehmen, daß die versch. Atome einen Radius haben, der nicht viel größer oder kleiner ist als  $10^{-8}$ ; d. h. als der zehnmillionste Teil eines Millimeters.

#### Aufbau der Atome.

Die Feststellung der Existenz der Mol. u. Atome regte die Erforschung des Aufbaus der Atome selbst an, da viele Erscheinungen zeigten, daß die Atome nicht die kleinsten Bestandteile der Materie sein können (S. 64).

Die Erforschung des Aufbaus der Atome hat das Ziel alle physik. u. chem. Eigensch. der Elemente aus dem Atombau zu erklären u. zu berechnen; die Erforschung geschieht (wie auch die der Mol. über ihre Konstitutionsformel hinaus) mit den feinsten physik. Hilfsmitteln u. ist vorläufig ohne Einfluß auf die reine u. angewandte Chemie, da für diese kleinere Massenteilchen wie Atome nicht in Betracht kommen. Dieses als Überchemie oder Ultrastrukturchemie bezeichnete Forschungsgebiet nimmt seinen Ausgang von den elekt. Vorgängen in Flüss. u. Gasen, den gew. u. den Röntgenspektren, sowie von der Radiochemie unter Mithilfe der Planckschen Quantentheorie; es zeigt, daß das elektroneutrale Atom aus einem elektropos. Massenkern (Atomkern) besteht, um den die entspr. Anzahl von elektroneg. Elektronen in Ringen oder Ellipsen (Bahnen) kreist, sowie daß die Neigung der Atome zu Mol. zusammenzutreten, darauf beruht, daß ein Teil der Elektronenbahnen der versch. Atome zu einer einzigen stabilen Bahn zusammentritt, welche die gleichpoligen Atomkerne der versch. Atome zur gegenseitigen Bindung zwingt.

Daß die chem. nicht mehr teilbaren Atome aus noch kleineren Teilchen bestehen, wurde längst vermutet u. fortschreitend durch viele Eigensch. der Atome immer mehr begründet.

Viel mehr Elemente als die Wahrscheinlichkeitsrechnung erlaubt, haben ganzzahlige Atomgew. in Bezug auf Wasserstoff als Einheit, so daß man diese oder auch alle Elemente aus einer versch. Anzahl von Wasserstoffatomen aufgebaut sein könnten (Proutsche Hypothese).

Die Anordnung der Elemente nach zunehmenden Atomgew. zeigt, daß nach einer best. Anzahl von Elementen (nach einer Periode) immer wieder Elemente mit ganz ähnlichen Eigensch. auftreten, was einen gemeinsamen Bestandteil der Elemente vermuten läßt (s. period. Gesetz d. Elemente).

Die Spektren der Elemente müssen von deren Atomen ausgehen, da sie für jedes Element in seinen versch. Verb. ganz gleich sind; da die meist aus sehr vielen Linien bestehenden Spektren durch sehr komplizierte Schwingungen der Atome entstehen müßten, u. da jeder Spektrallinie eine best. Wellenlänge (bzw. Schwingungszahl) zukommt, so müssen kleinere Teilchen innerhalb der Atome lichterregende Schwingungen machen.

Die Zerlegung best. Spektrallinien in mehrere andere durch ein Magnetfeld (Zeemannphänomen) ist nur erklärlich, wenn sich in den Atomen elekt. geladene kleinere Teilchen (Elektronen) befinden.

In sehr verd. Gasen durch Induktionsfunken von der Kathode abgeschleuderte Betastrahlen sind stets neg. Elektronen, gleichviel welches Element die Kathode oder welches Gas deren Umhüllung bildet.



Auch mit ultraviolettem Licht bestrahlte oder glühende Metalle geben, unabhängig von ihrer stofflichen Natur, stets neg. Elektronen ab.

Radioelemente zerfallen von selbst in andere Elemente unter Abgabe von neg. Elektronen u. elektropos. Ionen (s. Radiochemie.)

Atome bestehen also aus Elektronen (Elektrizitätsatomen), die keine stoffliche Verschiedenheit mehr haben, u. zwar aus neg. Elektronen, d. h. aus Elektrizität ohne Stoff, u. aus pos. Elektronen, die nur gebunden an Stoff auftreten (als Helium- bzw. Wasserstoffionen) u. den Atomkern bilden (s. unten).

Da Elektronen als Elektrizitätsatome keine Massen sind, so können dies auch die aus ihnen aufgebauten Atome u. Mol., sowie die aus diesen hervorgehenden Massen nur Schein sein, d. h. die Wirkungen der Außenwelt auf unsere Sinne rührt von elekt. Ladungen her.

Die scheinbare Masse (s. unten) eines Elektrons beträgt  $1/1952$  von der eines Wasserstoffatoms, also besteht dieses aus 1952 Elektronen u. dementspr. das sechsmal schwerere Sauerstoffatom aus  $16 \times 1952 = 31\ 232$  Elektronen usw.

Die durch den Aufbau aller Stoffe aus Elektronen erkannte Einheit der Materie berechtigt aber nicht zu der Annahme, daß es jemals gelingen wird, die versch. Elemente aus den Elektronen aufzubauen (s. Radiochemie).

### 1. Bohr-Rutherford's Theorie des Atombaus.

Das dieser Theorie entsprungene Atommodell scheint von allen bis jetzt ersonnenen der Wirklichkeit am nächsten zu kommen, da es viele Vorgänge erklärt, so z. B. aus den Schwingungen der Röntgenspektren das Moseleysche Gesetz (S. 40), aus den Schwingungen der opt. Spektren die Gesetze der Serienlinien (Balmer'sche- u. Rydberg'sche Zahl, S. 40), ferner die Spaltung von Spektrallinien durch Einw. eines elekt. Feldes (den Stark-effekt), die chem. Affinität u. Wertigkeit, die Ionen- u. Molekelbild.

Dieses Modell nimmt an: Jedes elekt. neutrale Atom besteht aus einem sehr kleinen elektropos. Kern (Atomkern), gebildet aus elektropos. Helium- oder Wasserstoffionen, um den sich die entspr. Anzahl von elektroneg. Elektronen (AußenElektronen) in elliptischen Bahnen bewegt, um sich so der Anziehung durch den Atomkern zu entziehen, wie sich die Planeten der Anziehung durch die Sonne durch zentrifugale Bewegung entziehen; aber die Bewegung erfolgt nicht wie bei den Planeten mit beliebiger Geschwindigkeit u. in Bahnen mit beliebigen Abständen, sondern nur mit Geschwindigkeiten, die für jede Bahn ganz best. sind u. in Bahnen, deren Abstände durch ganze Zahlen charakterisiert sind, d. h. Geschwindigkeit der Elektronen u. Abstand der Elektronenbahnen werden von der Quantentheorie beherrscht.

Die Quantentheorie zeigt, daß Änderungen der Energie nicht gleichmäßig (stetig) wie bei gew. Vorgängen, sondern bei so feinen Vorgängen wie in den Atomen, wo Energie in der Form von Elektronenschwingungen auftritt, stets sprungweise (quantenhaft) erfolgt.

Statt eines Atomkerns können auch mehrere vorhanden sein, ferner sind auch im Atomkern neg. Elektronen vorhanden (Kern- oder Innenelektronen), wie deren Auftreten beim Selbstzerfall der Radioelemente zeigt; diese Innenelektronen sind aber nicht frei, sondern gebunden an eine entspr. Zahl von pos. Elektronen vorhanden u. vermitteln so, als elektroneutrale Bestandteile, den Zusammenhalt des elektropos. Atomkerns.

Die Zahl der AußenElektronen eines Atoms entspricht der Größe der pos. Atomkernladung u. diese der Ordnungszahl der betr. Atomart (Beweise dafür s. Röntgenspektren); die Ordnungszahl erhält man durch Numerierung der nach steigendem Atomgewicht angeordneten Elemente von 1 bis 92 u.

(d)  
Zu-  
fol.  
ein-  
uß  
Ber  
ng  
die  
(4).  
u.  
be-  
sti-  
fig  
ere  
er-  
priet  
den  
der  
aus  
spr.  
ist,  
iht,  
sta-  
sch.  
hen  
sch.  
ben  
iese  
auf-  
daß  
eder  
nen  
sie  
sehr  
gen  
nge  
der  
net-  
men  
ab-  
Ele-



dementspr. steigt die Zahl der freien neg. u. pos. Ladungen eines Atoms vom Wasserstoff (Atomgew. = 1) bis zum Uran (Atomgew. = 92).

Die Erforschung des Aufbaus des Atomkerns wird angebahnt durch die Versuche Rutherfords, den Atomkern durch Alphateilchen des Radiums, die durch ihre enorme Geschwindigkeit alle anderen Hilfsmittel an Energie übertreffen, zu sprengen, was bis jetzt aber nur beim Stickstoffatom gelang; dementspr. enthält das Stickstoffatom Helium- u. Wasserstoffkerne, in Übereinstimmung mit seinem Atomgew. = 14, das aus 3 Heliumatomen = 12 u. 2 Wasserstoffatomen = 2 hervorgeht, während Sauerstoff mit dem Atomgew. = 16 genau aus 4 Heliumatomen bestehen kann.

Alle chem. u. physik. Eigensch. eines Elements hängen von der Zahl u. gegenseitigen Anordnung der Außenelektronen ab, hingegen Masse (Atomgew. u. spezif. Gew.), Beständigkeit u. Lebensdauer (s. Radioaktivität) vom Atomkern; s. ferner Außen- u. Kernelektronen, S. 39.

Röntgenstrahlen können, da alle Elemente mit ihnen Spektren von ähnlicher n. einfacher Anordnung ihrer Linien zeigen, nur aus der Nähe des Atomkerns herrühren, wo die Anordnung der Elektronen unter dem fast alleinigen Einfluß der Atomkernladung eine einfachere u. stabilere ist; daher haben sie auch, im Gegensatz zu den opt. Spektren, keine periodische Abhängigkeit von der Ordnungszahl der sie bildenden Elemente, sondern ihre Schwingungszahlen wachsen regelmäßig mit der Kernladungszahl (S. 40).

Es können also periodisch wachsende physik. u. chem. Eigensch. der Elemente nur von Außenelektronen herrühren (s. period. System).

Optische Spektren haben sehr versch. u. komplizierten Aufbau, so daß sie von den Elektronen an der Atomperipherie stammen müssen.

Die Frage, wo die Unteilbarkeit des Stoffes überhaupt anfängt, sucht die Kelvinsche Theorie der Wirbelatome zu beantworten, welche annimmt, daß der eigentliche Urstoff der (übrigens von der Relativitätstheorie nicht anerkannte) Weltäther ist, aus dem Elektronen u. Atome durch Wirbelbewegung hervorgehen sollen.

In reibungslosen Flüss. können sich nämlich Teilchen derselben in kreisförmiger Bewegung befinden, die man Wirbelringe nennt; diese lassen sich weder trennen noch zerstören, sondern nur in der Form ändern; z. B. biegen sie sich um ein sie durchschneidendes Messer herum wie Ringe aus Tabakrauch. Solche Eigensch. einer reibungslosen u. unteilbaren Flüss., u. daher auch Wirbelringe, muß der Weltäther besitzen, von denen die einfachsten die Elektronen sind, aus denen durch Verschlingungen die Atome entstehen.

## 2. Kernladung u. Kernmasse der Atome.

Da pos. Elektronen nur an Stoff gebunden als pos. Ionen auftreten, so können nur letztere den elektropos. Atomkern bilden; die Atomkerne der Radioelemente bestehen aus pos. Heliumionen neben neg. Elektronen, wie deren Auftreten beim Selbsterfall der Radioelemente zeigt; bei vielen anderen Elementen dürften zugleich Kerne aus Wasserstoffatomen vorhanden sein.

Daß die Atomgew. vieler Elemente kein ganzes Vielfaches von dem Atomgew. des Heliums oder Wasserstoffs sind, gilt nicht als Widerspruch, denn solche Elemente können Gemenge von Isotopen (S. 39) sein, z. B. Chlor mit dem Atomgew. 35,5 ein Gemenge zweier Isotopen mit den Atomgew. 35 u. 36; ferner wächst die scheinbare Masse eines Elektrons, wie die Best. seiner spezif. Ladung zeigt, mit der Geschwindigkeit seiner Bewegung, so daß bei Atomen, deren Außenelektronen sich mit großer Geschwindigkeit bewegen, auch dadurch eine Abweichung von der Ganzzahligkeit der Atomgew. eintreten kann.

Im Atom wird nur äußerst wenig Raum von der Kernmasse eingenommen; läßt man nämlich Alphastrahlen (elektropos. Heliumionen) durch Gase oder dünne Metallfolien gehen, so werden die meisten zerstreut (wie man indirekt durch Photographie der Gasionen in der sog. Nebelkammer feststellen kann), einzelne aber stark aus ihrer geradlinigen Bahn abgelenkt, u. zwar um so stärker,



je größer das Atomgew. des ablenkenden Elements ist; diese Erscheinungen können nur entstehen, indem die Alphateilchen durch das Innere der Atome fliegen, wobei vereinzelt der elektropos. Alphateilchen, die sehr nahe am elektropos. Atomkern vorbeifliegen oder denselben treffen, von diesem unter scharfem Winkel abgestoßen werden.

Trifft ein Alphateilchen dabei zweimal auf ein Elektron, so werden seine beiden pos. Ladungen neutralisiert u. der Strahl hört auf (s. Radiochemie).

Da die Ladung jedes Alphateilchens (Heliumions) 2 pos. Elementarquanten beträgt (Helium = Atomgew. 4 = Kernladung 2) so kann aus seiner Ablenkung die Größe der Ladung des Atomkerns (Kernladungszahl) der betr. ablenkenden Elemente berechnet werden, wobei man die Wasserstoffkernladung = 1 annimmt; hierbei ergab sich daß die Kernladungszahl eines Elements seiner Ordnungszahl entspricht (S. 37); da die Außenelektronen der Atome nahezu gewichtslos sind (S. 37), so kann nur der Atomkern die Atommasse, also das Atomgew., bestimmen.

Jede Änderung der Atomkernladung verwandelt ein Atom in ein andersartiges; sowohl die Zu- oder Abnahme seiner neg. Elektronen (Beta-teilchen) als auch seiner Heliumionen (Alphateilchen); tritt aus dem Atomkern ein neg. Elektron aus, so ändert sich die Kernmasse nicht (S. 37), aber die pos. Kernladung nimmt um eine Einheit zu u. es entsteht ein neues Element mit gleichem Atomgew.; tritt aus dem Atomkern ein Alphateilchen (d. h. ein Heliumion mit dem Atomgew. 4 + 2 pos. Elektronen) aus, so verliert die Kernmasse 4 Einheiten u. die Kernladung 2 Einheiten u. es entsteht ein neues Element mit um 4 Einheiten kleinerem Atomgew.

Treten neg. Elektronen nebst der entspr. Anzahl von Alphateilchen aus, so ändert sich nur das Atomgewicht, aber nicht die Kernmasse, denn wenn ein Atom von best. Kernladung ein Alphateilchen aussendet, so verliert es zwei pos. Elektronen u. es vermindert sich dadurch seine pos. Kernladung um zwei Einheiten; wenn es aber noch zwei neg. Elektronen aussendet, so nimmt seine pos. Ladung wieder um zwei Einheiten zu, es ist also dann wieder dieselbe Kernladung wie anfangs vorhanden, während die Kernmasse u. also das Atomgewicht um 4 Einheiten, entspr. dem Gewicht von einem Heliumatom, vermindert ist; es entsteht also hier ein neues Element mit anderem Atomgew. aber gleichen Eigensch.

Man kennt daher außer den gew. Elementen mit versch. Atomgew. u. versch. Eigensch. noch Elemente mit gleichem Atomgew. u. versch. Eigensch. sowie Elemente mit versch. Atomgew. u. gleichen Eigensch., die isotope Elemente heißen; diese zuerst bei Radioelementen entdeckte Unabhängigkeit der Eigensch. vom Atomgew. konnte die ältere Atomtheorie weder voraussehen noch erklären (s. period. System der Elemente).

### 3. Elektronenladung u. Elektronenbahnen.

Die elekt. Ladung eines Elektrons (d. h. das elekt. Elementarquantum) ist dieselbe, wie sie bei der Elektrolyse der betr. Verb. als Ladung eines einwert. Ions auftritt, denn dieses ist ja ein einw. Atom + einem Elektron; nimmt ein neutrales Elektron neg. Elektronen auf, so wird es ein neg. Ion; gibt es Außenelektronen ab, so wird es ein pos. Ion; Änderungen in der Zahl der Außenelektronen ändern nur den oberflächlichen chem. Charakter, z. B. die Wertigkeit, Kernelektronen werden nur beim Atomselbsterfall der Radioelemente abgegeben, wodurch tiefgehende Umlagerung in Atomkern, d. h. Bild. neuer Radioelemente, erfolgt.

Die Zahl der Elektronenbahnen (Elektronenringe) u. der in diesen enthaltenen Elektronen sucht man aus dem period. System der Elemente zu erfahren; dasselbe zeigt, daß die Atome der Elemente an jeder neunten Stelle stets wieder ähnliche Eigensch. haben, wie die Atome der Elemente an der ersten Stelle des Systems, so daß nach acht Elementen für die Atome eine neue Elektronenbahn beginnt; die Wertigkeit der Elemente, welche von den lose gebundenen Elektronen der äußersten Bahn herrühren muß u. in den



Reihen von acht Elementen zuerst von 0 bis 4 steigt u. dann wieder fällt, deutet darauf hin, daß Atome der Elemente ohne chem. Affinität nur einen Elektronenring haben u. daß bei den anderen Elementen die Zahl der Elektronen des Außenrings bis auf 4 steigt, um dann wieder abzunehmen.

Die Schwingungen der leichtbeweglichen Außenelektronen erregen Strahlungen versch. Wellenlänge von den unsichtbaren ultraroten über die sichtbaren Strahlen bis zu den unsichtbaren ultravioletten u. Röntgenstrahlen; veranlaßt werden Elektronenschwingungen durch äußere Energiezufuhr, z. B. durch Wärme, Licht, Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen (Elektronenstöße) usw.; schließlich können bei genügender Energiezufuhr Außenelektronen losgelöst werden, wozu immer mehr Arbeit (sog. Lösungsarbeit) nötig ist, je näher die betr. Elektronen dem Atomkern sind, wobei pos. geladene Atome, also pos. Ionen, zurückbleiben.

Die Strahlenbild. durch Elektronen erfolgt nicht durch deren einfache Schwingungen, sondern dadurch, daß sie durch Energiezufuhr aus ihren der Quantentheorie entspr. sehr stabilen Bahnen (in denen sie keine Energie abstrahlen) in äußere wenig stabile Bahnen geworfen werden, aus denen sie, Energie verlierend, wieder in ihre inneren stabilen Bahnen zurückfallen, wobei sie die zuerst aufgenommene Energie als Strahlung abgeben.

Aus den Wellenlängen der Serienlinien der opt. Spektren lassen sich die Radien der Elektronenbahnen ableiten; diese verhalten sich zueinander wie  $1 : 4 : 9 : 16$  usw.; hierdurch wird die Ursache der rein empirisch gefundenen Balmerschen Formel  $\lambda = 3646 \cdot m^2 / m^2 \cdot 2^2$  (bzw. die aus derselben abgeleitete Rydbergsche Konstante, s. Spektralanalyse) aufgeklärt, in der ebenfalls die Quadrate ganzer Zahlen auftreten u. aus der sich die Wellenlänge ( $\lambda$ ) der Serienlinien in den opt. Spektren best. Elemente berechnen lassen.

Aus den Schwingungszahlen der Serienlinien der Röntgenspektren (s. diese) läßt sich ermitteln, daß deren K-Linien dadurch entstehen, daß ein Elektron aus der zweiten Bahn in die erste Bahn (d. h. in die dem Atomkern benachbarte Bahn) überspringt u. daß die erste Bahn im stabilen Zustand aus 4 Elektronen besteht; ebenso entstehen die L-Linien durch Übergang eines Elektrons von der dritten nach der zweiten Bahn usw.

Das Atommodell zeigt, daß wenn ein Elektron von einer Bahn in die andere springt, die Quadratwurzel aus der dabei auftretenden Schwingungszahl proportional ist  $n - a$ , wobei  $n$  die Ordnungszahl des betr. Atoms ist u.  $a$  von der Zahl der Elektronen in einfacher Weise abhängt; es ist dies das Moseleysche Gesetz; Die Quadratwurzeln aus den Schwingungszahlen der Röntgenspektren sind lineare Funktionen der Ordnungszahlen der Elemente.

#### 4. Affinität, Wertigkeit, Ionen- u. Molekelbildung.

Die chem. Affinität der Atome, d. h. ihre Neigung sich zu verbinden, erklärt man durch deren Bestreben, mit je einer ihrer Valenz elektronenbahnen (s. unten) zu einer neuen, besonders stabilen Bahn zusammenzutreten, wobei verschiedenartige Atome zuerst Elektronen von einem Atom in das andere abgeben, so daß entgegengesetzt geladene Ionen entstehen, welche sich dann anziehen, worauf sich durch Zusammentreten von Elektronenbahnen der versch. Atome eine neue Elektronenbahn bildet.

Infolge der Stabilität der Bahnen mit 8 Elektronen besteht namentlich dabei das Bestreben durch gegenseitige Aufnahme oder Abgabe von Elektronen neue Bahnen mit 8 Elektronen zu bilden; die neuen Elektronenbahnen bewirken die gegenseitige Bindung der pos. Atomkerne der versch. Atome, die sich sonst gegenseitig abstoßen müßten (s. Abeggs Valenztheorie S. 28).

Die Wertigkeit der Atome (S. 28) kommt dadurch zustande, daß eine der Wertigkeit entspr. Zahl von Elektronen als äußerster Kreis lockerer an den Atomkern eines jeden Elements gebunden ist; diese Valenzelektronen bilden bei der Verb. ihrer Atome eine neue Elektronenbahn u. halten so die Kerne gleichartiger oder ungleichartiger Atome als Mol. zusammen.

Das Auftreten von Elementen (den Edelgasen) ohne chem. Affinität, also ohne Wertigkeit, erklärt sich dadurch, daß hier die Elektronenringe, im Gegensatz



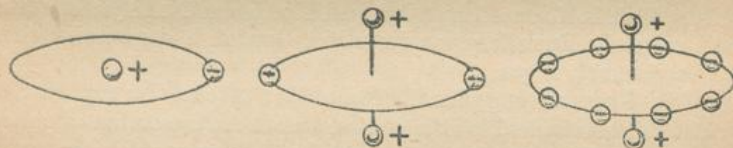
zu denen anderer Elemente, einen derartig bedeutend kleineren Abstand vom Atomkern haben, daß ein Zusammentreten mit den Elektronenringen anderer Elemente nicht erfolgen kann; wahrscheinlich sind auch die Elektronenringe solcher Elemente durch keine Energie aus ihren Bahnen zu bringen.

Die Molekelbild. aus gleichartigen Atomen (die sog. gleichpolige Bindung) erfolgt dadurch, daß bei gegenseitiger Annäherung der Atome die Bahnen ihrer Valenzelektronen zu einer einzigen Bahn zusammentreten, die dann die einzelnen Atomkerne (u. deren eventuell noch fortbestehende Elektronenbahnen) umkreisen u. so den Zusammenhalt als Mol. bewirkt; das Auftreten vieler Elemente als einatomige Mol. beruht darauf, daß die zur Zerlegung der Valenzelektronenbahnen der betr. einzelnen Atome nötige (berechenbare) Energie größer ist, wie die zur Zerlegung des Valenzelektronenrings der entstehenden Mol., die sich daher nicht bilden kann.

Die Molekelbild. aus ungleichartigen Atomen (die sog. polare oder ungleichpolige Bindung) erfolgt ebenfalls durch Bildung eines gemeinsamen Rings aus den Valenzelektronenringen der einzelnen Atome, wobei aber zuerst durch Abgabe von Elektronen des einen Atoms an das andere pos. u. neg. Ionen entstehen, welche sich gegenseitig anziehen (S. 40).

Die Festigkeit mit der die Ionen in der Mol. aneinander haften, u. dementspr. die zu ihrer Spaltung nötige Energie, hängt außer von der Größe ihrer elekt. Ladung auch von der Volumgröße (also vom Radius) der einzelnen Ionen ab, denn ein kleines Ion läßt andere Ionen näher an den Schwerpunkt seiner elekt. Ladung heran, als ein großes Ion von gleicher elekt. Ladung; das pos. Wasserstoffion nimmt, da es ein elektronenfreier Atomkern ist das kleinste Volum unter allen Ionen ein.

Die Bild. komplexer Mol. (S. 31) wird namentlich durch solche neutrale Mol. erfolgen, deren Atome große Anziehungskraft aufeinander ausüben, weil sie große elekt. Ladung u. kleines Volum haben.



Modell eines  
Wasserstoffatoms.

Modell einer  
Wasserstoffmol.

Modell einer  
Natriumfluoridmol.

Der Valenzelektronenring ( $\ominus$ ) steht senkrecht zu der zwischen den beiden gleichartigen oder ungleichartigen Atomkernen ( $\circ +$ ) gezeichneten Achse u. diese steht in der Mitte des Rings; die anderen (inneren) Elektronenringe sind im Modell weggelassen.

### Bestimmung des Aufbaus der Molekeln u. Atome.

Der Aufbau der Mol. der Elemente aus ihren Atomen ist insofern erforschbar, als man die Zahl der Atome, welche die Mol. bilden, feststellen kann (s. S. 23).

Der Aufbau der Mol. der Verb. aus ihren Atomen, bzw. aus Atomgruppen, ist das Resultat des genauen Studiums der Bild. (Synthesen), Spaltungen (Analysen) u. Umsetzungen (Substitutionen usw.) der betr. Verb.

Die Konstitutionsformeln, durch welche der Aufbau der Mol. von Verb., also deren Konstitution ausgedrückt wird, geben dementspr. einen Überblick über das chem. Verhalten der Verb. u. gestatten eine übersichtliche Einteilung org. Verb., welche bei deren enormer Anzahl sonst nicht möglich wäre.



Durch Feststellung der Konstitutionsformel org. Verb. (s. diese) wird auch deren Darst. angebahnt u. die Abhängigkeit vieler Eigensch. vom Aufbau der Verb., bzw. von best. Atomgruppen in der Mol. festgestellt, sowie vor allem die Möglichkeit gegeben, Formeln isomerer Verb. so zu schreiben, daß deren Verwechslung ausgeschlossen wird.

Die chem. Erforschung der Konstit. anorg. Verb. (s. diese) ist trotz des einfachen Aufbaus derselben oft schwieriger, wie die der org. Verb. u. sind dementspr. ihre Konstitutionsformeln oft recht unsichere.

Die physik. Erforschung der Konstit. anorg. u. org. Verb. wird mit Hilfe der aus ihnen mit Röntgenstrahlen erhaltbaren Beugungsbilder (S. 59) zur weitgehenden Feststellung der Anordnung ihrer Atome in der Mol. u. zur Klärung der Ursache der wechselnden Valenz der Atome führen.

In einfacheren Fällen, wo nur eine Kombination möglich ist, läßt sich der Aufbau der Verb., also die Verkettung der Atome in der Mol., rein theoretisch aus der Zusammensetzung u. dem Mol.-Gew. der Verb. u. der Wertigkeit der die Mol. bildenden Atome ableiten. Stets muß sich aber die Konstitution nach best. Grundsätzen ermitteln lassen, u. meist werden die beim Studium der C-Verb. zuerst gemachten Erfahrungen auch auf die Erforschung der Konstitution der anorg. Verb. übertragen.

Ein wichtiges Hilfsmittel ist die Zerlegung (Analyse) u. der Aufbau (Synthese) von Verb., wobei die gezogenen Schlüsse auf der Annahme beruhen, daß die in Betracht kommenden Atomgruppen bei den Reaktionen keine Änderung erleiden (s. Konstit. org. Verb.).

Zur Feststellung des Aufbaus der Mol. einer Verb., d. h. der rationalen Molekelformel, muß der qualit. u. quantit. Analyse der betr. Verb. zuerst die Ermittlung von deren Mol. Gew., d. h. der empirischen Molekelformel, folgen.

Die Feststellung des Aufbaus der Atome ist nur mit den feinsten Hilfsmitteln der Physik möglich u. noch im Anfangsstadium begriffen dieselbe ist im Gegensatz zur Feststellung des Aufbaus der Mol. ohne praktische Bedeutung für die spezielle u. praktische Chemie u. wurden deren Grundlagen beim Aufbau d. Atome (S. 36) betrachtet.

### *Eigenschaften der Stoffe und Stoffmenge.*

#### **1. Arten der Eigenschaften.**

Die Eigensch. eines best. Stoffes von ganz versch. Herkunft zeigen stets Übereinstimmung; es ist daher die Ermittlung aller Eigensch. eines Stoffes eine Hauptaufgabe der Chemie.

Allgem. Eigensch. heißen solche, die allen Stoffen zukommen, z. B. Maße, Gewicht, Raumerfüllung, Teilbarkeit, Kohäsion; diese Eigensch. können beliebig geändert werden, ohne daß sich der betr. Stoff ändert, sie haben keine Beziehungen zur chem. Zusammensetzung der Stoffe oder zum inneren Aufbau von deren Mol. u. sind daher für die Kennzeichnung best. Stoffe belanglos; in quantit. Beziehung, d. h. wenn man die Eigensch. der Stoffe auf die Masseneinheit bezieht, gibt es nur eine einzige allgem. Eigensch., nämlich die Massenbeschleunigung.

Spezif. oder besondere Eigensch., auch wesentliche, charakt., spezielle oder Arteigensch. genannt, kommen nur einem best. Stoff zu u.



können nicht willkürlich geändert werden, ohne daß sich der betr. Stoff ändert; sie unterscheiden also jeden Stoff von einem andern u. ermöglichen so seine Erk.; sie hängen bei Verb. namentlich ab von der chem. Zusammensetzung u. vom inneren Aufbau der Mol. u. durch jede Änderung derselben werden auch sie geändert. (Abhängigkeit d. Eigensch. d. Elemente von den Außenelektronen der Atome s. S. 38.)

Zur Wiedererkennung eines einmal aufgefundenen oder dargestellten Stoffes müssen seine spezif. Eigensch. festgestellt u. beschrieben werden.

Da die Zahl dieser Eigensch. eines Stoffes meist eine sehr große ist, so wäre es sehr umständlich, wenn man zu dessen Wiedererkennung alle seine Eigensch. feststellen müßte; hierzu genügt aber fast stets die Feststellung nur einiger besonders charakt. Eigensch., denn die Erfahrung zeigte, daß wenn zwei Stoffe in einigen ihrer Eigensch. übereinstimmen, sie dies in allen Eigensch. tun (Stoffgesetz).

Die spezif. Eigensch. der Stoffe sind sowohl physik., welche der Beobachtung an den unveränderten Stoffen zugänglich sind, als auch chem., welche erst bei Änderung der Stoffe wahrnehmbar werden.

Physik. Eigensch. treten an jedem Stoff in mehr oder minder großer Anzahl nebeneinander auf, haben aber für jeden Stoff einen ganz best. Wert, der jedoch durch Änderung der äußeren Bedingungen eine best. Änderung in seiner Größe erfahren kann; z. B. ist spezif. Wärme oder spezif. Gew. eines Stoffes in seinen drei Formarten oder bei versch. Temp. eine versch. Größe; es gibt theoretisch wohl kaum Stoffe, die in ihren Eigenschaftsgrößen vollständig gleich sind, während praktisch die gleichen Eigenschaftsgrößen sich oft sehr nahe stehen, so daß man sich zur Wiedererk. eines Stoffes nicht mit der Feststellung einer einzigen Eigensch. derselben begnügen kann (s. oben).

Physik. Eigensch. können meist nicht allein zur sicheren oder einfachen Erk. eines best. Stoffes dienen, im Gegensatz zu den chem. Eigensch.; chem. Eigensch. lassen sich andererseits oft quantit. nicht messen, da aber mit Änderung der chem. Eigensch. stets eine solche der physik. Eigensch. verbunden ist, so können meist gewisse leicht meßbare Änderungen der letzteren zur Messung der chem. Eigensch. dienen.

Betrachtet man die physik. Eigensch. der Verb. in Bezug auf deren Zusammensetzung, Mol.-Gew. und Aufbau des Mol., so lassen sich additive, kolligative und konstitutive Eigensch. (s. diese), auf Grammol. berechnet molekulare Eigensch., unterscheiden.

Chem. Eigensch. eines Stoffes sind in ihrer Größe unabhängig von äußeren Bedingungen; ein Stoff hat so viele chem. Eigensch. als er chem. Änderungen für sich oder mit anderen Stoffen erleiden kann; manche best. chem. Eigensch. sind gemeinsame, d. h. sie kommen vielen Stoffen zu, z. B. die Unlöslichkeit der Metalle in Wasser, die Löslichkeit vieler Metalle in Säuren zu Salzen, die elektrolyt. Dissoz. der Elektrolyte, andere kommen nur einigen Stoffen zu, z. B. die Fällbarkeit der Halogenverb. durch Silbersalze oder nur einem best. Stoff, z. B. die Farbenreaktion der Kupfersalze u. der Nitrate.

Willkürliche oder zufällige Eigensch. oder Zustände der Stoffe (Zustandseigensch.) können jedem Stoff willkürlich genommen, zugeteilt oder an ihm geändert werden, ohne daß dabei eine Änderung des Stoffes selbst eintritt; sie sind daher, wie die allg. Eigensch., für die Kennzeichnung eines best. Stoffes belanglos.

Sie entstehen durch Änderung oder Umwandlung der Energiearten (außer der chem. Energie) der Stoffe, treten dementspr. als mechan., thermische, optische oder elekt. Eigensch. auf u. hängen ab vom Gleichgew. u. der Bewegung der Mol., bzw. der Elektronen, u. der beide umgebenden Ätherhülle.



Zustandsänderungen sind z. B. die Änderung der Formart, Temp., elekt. Ladung, des Drucks, Strahlungsvermögens, elekt. oder magnet. Zustands.

## 2. Dissoziation der Stoffe.

Dissoziation heißt jede durch best. Ursachen erfolgende Spaltung der Mol. best. Stoffe in einfachere Mol. oder in Atomgruppen, welche nur solange dauert, wie die spaltenden Ursachen wirken, worauf sich die Spaltlinge wieder zu den ursprünglichen Stoffen verbinden.

Z. B. ändern viele Stoffe beim Erhitzen nicht nur ihre Formart, sondern auch ihre chem. Zusammensetzung; diese chem. Änderung kann nun bei einer Anzahl von best. Verb. durch Erniedrigung der Temp. wieder rückgängig gemacht werden, d. h. die Dissoz. gehört zu der Klasse der umkehrbaren Reaktionen (was in der chem. Gleichung mit  $\rightleftharpoons$  statt mit  $\rightarrow$  bezeichnet wird), Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (fest)  $\rightleftharpoons$   $\text{NH}_3$  (Gas) +  $\text{HCl}$  (Gas).

Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$  (fest)  $\rightleftharpoons$   $\text{CaO}$  (fest) +  $\text{CO}_2$  (Gas).

Stickstofftetroxyd  $\text{N}_2\text{O}_4$  (flüssig)  $\rightleftharpoons$   $\text{NO}_2$  (Gas) +  $\text{NO}_2$  (Gas).

Auch einige Elemente können durch Wärme eine Dissoz. in einfachere Mol. oder selbst in Atome erleiden (s. S. 45).

Damit die Rückbild. der Verb. aus den Spaltlingen erfolgen kann, müssen letztere, wenn sie als Gase auftreten, am Entweichen gehindert werden, d. h. der Dissoz.-Vorgang muß in einem geschlossenen Raum erfolgen, z. B. im Vakuum eines Barometerrohrs.

Der Nachweis der Spaltlinge kann nicht durch direkte chem. Analyse erfolgen, da dieselben in dem erkalteten Produkte nicht mehr enthalten sind, so daß hierzu physik. Methoden, z. B. versch. Geschwindigkeit der Diffusion, Abweichung der Gasdichte vom theoret. Mol.-Gew. dienen.

Man unterscheidet die durch Wärme hervorgebrachte therm. Dissoz., kurzweg als Dissoz. (s. unten), die durch Einw. von W. u. einigen anderen Lösungsmitteln auf Elektrolyte eintretende elektrolyt. Dissoz. (S. 80), sowie die unter Mitwirkung der Ionen des Wassers erfolgende hydrolyt. Dissoz. der Salze schwacher Säuren u. Basen (S. 84).

Zur Erklärung der Dissoz. nimmt man an, daß die Bewegung der Atome in den Mol. durch die Wärmezufuhr vermehrt wird u. schließlich die Atom-schwingungen so heftig werden, daß die Atome aus ihrer gegenseitigen Anziehungssphäre herauskommen u. daher die Mol. in ihre Atome zerfällt; ferner haben bei einer gegebenen Temp., infolge der unregelmäßigen Zusammenstöße, nicht alle Mol. dieselbe Geschwindigkeit, weshalb die Dissoz. eine allmähliche u. mit der Temp. steigende ist, da der Zersetzung nur die stärker bewegten Mol. unterliegen, deren Zahl mit der Temp. zunimmt (S. 52).

Die thermische Dissoziation tritt nicht plötzlich in der ganzen Menge des betr. Stoffes ein, sondern nur allmählich, indem sie mit steigender Temp. beständig zunimmt, u. ebenso verhält es sich mit der Wiedervereinigung der Spaltlinge bei abnehmender Temperatur.

Z. B. Wasserstoffgas u. Sauerstoffgas beginnen bei 200° sich zu Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) zu vereinigen, von 1200° an aber beginnt wieder ein Zerfall des Wassers in die beiden Elemente, bei 2500° ist schon die Hälfte des Wassers dissoziiert u. schließlich wird mit dem Ansteigen der Temp. alles Wasser zerlegt u. beide Elemente bestehen nebeneinander, wie unter 200°; mit sinkender Temp. findet wieder Wasserbildung statt:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{O}$  u. gegen 1200° haben sich die Elemente wieder vollständig verbunden.



Die therm. Dissoziation ist bei Gasen, außer von der Temp., auch vom Drucke abhängig, sobald, was meist der Fall ist, sie unter Volumvermehrung erfolgt; in diesem Falle bewirkt Erwärmung bei Druckvermehrung eine Abnahme, bei Druckverminderung eine Zunahme der Dissoz.; da Volumvergrößerung einer Druckverminderung entspricht, so kann auch durch Beimengung von indifferenten, bzw. von nicht den Spaltlingen identischen Gasen (s. unten), die Dissoz. vermehrt werden.

Analog findet Zunahme der elektrolyt. Dissoz. bei Volumzunahme, d. h. beim Verdünnen der Lös. der Elektrolyte statt (S. 82).

Jodwasserstoffgas zerfällt bei entspr. starkem Erhitzen unter gew. Druck ohne Volumvermehrung vollkommen in seine Bestandteile:  $2 \text{ HJ} (2 \text{ Mol.} = 4 \text{ Vol.}) = 2 \text{ H} (2 \text{ Vol.}) + 2 \text{ J} (2 \text{ Vol.})$ ; beim Erhitzen desselben auf  $518^\circ$  (s. unten) unter vermehrtem oder vermindertem Drucke beträgt hingegen sein Zerfall stets nur 21 Proz.

Die Dissoz. gasförmiger Verb. kann auch bei konstant gehaltenen Volum verringert werden, wenn man der betr. Verb. eines seiner gasförmigen Spaltungsprodukte beimischt, da hierdurch der Gleichgewichtszustand zwischen der noch unzersetzt vorhandenen Verb. u. ihren Spaltungsprodukten nach Seite der ersteren verschoben wird (s. chem. Gleichgew.).

Fügt man zu HJ-Gas einen seiner Komponenten, d. h. nimmt man dessen Erhitzung bei Gegenwart von H-Gas oder J-Dämpfen vor, so wird daher die Dissoz. des HJ entspr. der Menge des Zusatzes vermindert.

Scheinbar dem Avogadro'schen Gesetz widersprechende Gasdichten, welche manche Stoffe zeigen, so daß sich daraus ein kleineres Mol.-Gew. für sie ableitet, als nach anderen Methoden, beruhen auf Dissoz.; solche Stoffe zerfallen beim Vergasen mehr oder minder in einfachere Mol. oder sogar in Atome, wodurch in einem von den Gasgesetzen abweichenden Verhältnis bei gleichbleibendem Druck das Volum vermehrt u. folglich dessen spez. Gew. (die Gasdichte, S. 64) verringert wird.

Z. B. die Gasdichte des Jods bei  $600^\circ$  beträgt 254, entspr. der Molekelgröße  $\text{J}_2$ , von  $1500^\circ$  an aber beträgt sie 127, entspr. dem Atomgew. J, infolge Zerfalls der Jodmol.  $\text{J}_2$  in freie Jodatome  $\text{J} + \text{J}$ .

Die so durch die Gasdichte festgestellte Zunahme der Atome in den Mol. best. Elementargase bei abnehmender Temp. führt zu dem Schluß, daß Elemente im flüss. oder festen Zustand mehr Atome in der Mol. enthalten können, wie im gasförm. Zustand.

Analoge Erscheinungen, daß wäßr. Lös. der Elektrolyte einen zu großen osmot. Druck u. dementspr. ein zu kleines Molekelgew. ergeben, beruhen auf elektrolyt. Dissoz. (s. Eigensch. verd. Lös.).

### 3. Eigensch. u. Darstellungen reiner Stoffe.

Nach Beendigung eines chem. Vorgangs erhält man nicht sofort chem. reine Stoffe, sondern diese mehr oder minder gemengt mit zugleich entstandenen Nebenprodukten (Verunreinigungen).

Die Trennung von mech. Beimengungen erfolgt wie bei Stoffgemengen (S. 46), während Beimengungen, die mit dem zu reinigenden Stoff eine homogene Mischung bilden, wie Bestandteile von Lös. getrennt werden (S. 78), wobei die Reinigung, je nach der Anw. der betr. Stoffes, versch. weit ausgeführt wird.

Bei techn. Stoffen kann oft Beimengung fremder Stoffe bis zu mehreren Prozentsatthhaft sein, bei Arzneistoffen meist nur spurenweise, während für wissenschaftl. Zwecke (Feststellung der Zusammensetzung, des Molekelgew., der Eigensch., Anw. zu chem. Reagenzien usw.) nur chem. reine Stoffe,



d. h. so weit Hilfsmittel der Chemie eine Reinigung der Stoffe erlauben, Anw. finden. Die Reindarst. der Elemente zur Feststellung des Atomgew. ist äußerst schwierig, weshalb diese mit jeder Vervollkommnung der Reinigungsverfahren neu bestimmt werden.

Die Reinigungsmethoden beruhen auf Unterschieden der spezif. Eigensch. der zu trennenden Stoffe u. sind also physik. Art; chem. Methoden dienen zur Entfernung des den Stoffen anhaftenden Wassers (Trocknen durch Stehenlassen in Gefäßen über Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd usw.; die dazu dienenden Gefäße heißen Exsikkatoren).

Als Kennzeichen der Reinheit eines Stoffes betrachtet man die Unveränderlichkeit einiger seiner spezif. Eigensch., Prüfung durch die chem. Analyse ist nur bei anorg. Verb. einfach, weshalb sie bei org. Verb. nur auf die wichtigsten Beimengungen Anw. findet.

Man kann im allgemeinen einen org. Stoff als chem. rein betrachten, wenn Schmelz- oder Siedepunkt desselben nach einer mehrmals wiederholten best. Reinigungsmethode sich nicht mehr ändern, z. B. bei Prüfung des ersten u. letzten Teiles einer frakt. Dest., Sublimation oder Umkristallisation.

#### 4. Eigensch. u. Trennungen von Stoffgemengen.

Stoffgemenge (heterogene oder mech. Gemenge (S. 2 u. 47) haben die Eigensch. aller ihrer Bestandteile, die in beliebigen Mengen vorhanden sein können u. die sich mit bloßem Auge oder dem Mikroskop unterscheiden u. mech. trennen lassen.

Man kennt feste Stoffgemenge u. flüssige (Emulsionen), sowie solche von festen mit flüss. Stoffen (Suspensionen). Gemenge von Gasen s. S. 47.

Die Trennung erfolgt um alle oder einzelne Bestandteile eines Gemenges zu gewinnen oder um einen Hauptbestandteil rein herzustellen oder um die chem. Analyse solcher Gemenge zu vereinfachen.

Gemenge flüchtiger Stoffe mit nichtflüchtigen Stoffen (auch aus solchen bestehende Lös. S. 79) trennt man am einfachsten durch Sublimation (S. 54), bzw. Destillation.

Destillation heißt der Vorgang bei welchem durch Erhitzen ein flüss. Stoff unzersetzt verdampft u. beim Abkühlen des Dampfes sich wieder in flüss. Form abscheidet; gelöste Gase entweichen dabei zuerst, gelöste feste, nichtflücht. Stoffe bleiben zurück (s. auch S. 78, 6).

Rektifikation heißt eine wiederholte Dest. eines flüss. Stoffes behufs vollkommener Befreiung derselben von Beimengungen.

Fraktionierte oder gebrochene Destillation heißt die Dest. einer aus versch. flüss. Stoffen bestehenden Lös. u. gesonderte Auffangung der bei versch. Temp. verdampfenden Anteile (S. 72).

Trennung von Lös. oder Gemengen flüss. flüchtiger Stoffe s. S. 47 u. 78.

Ganzer oder teilweiser Siedeverzug (S. 53) wirkt störend bei Destillationsvorgängen; man vermindert ihn, indem man eckige oder poröse Körper (Platinschnitzel, Bimsstein, Kohle usw.) in die betr. Flüss. wirft, welche durch die an ihrer Oberfläche haftenden Luftteilchen die Dampfbild. einleiten.

Viele Stoffe, auch solche, die weit über 100° flüchtig sind, bzw. für sich erhitzt, nicht unzersetzt flüchtig sind, verflüchtigen sich unzersetzt mit Wasserdämpfen, wenn man diese durch die betr. Stoffe leitet (S. 78).

Für bei hoher Temp. unzersetzt flüchtige Stoffe wird auch überhitzter



Wasserdampf zu deren Verflüchtigung verwendet; bei 100° oder niedrigerer Temp. sich zersetzende Stoffe destilliert man in luftverd. Raume.

Sind die so verflüchtigten Stoffe in W. löslich, so trennt man sie durch Ausschütteln des Destillats mit einem leichtflücht. Lösungsmittel, durch Aussalzen usw. (s. flüss. Lös.).

Trockene Destillation heißt die durch Erhitzen unter Luftausschluß (zur Verhütung der Verbrennung) erfolgende Spaltung unzerstört nicht flüchtiger, fester oder flüss. org. Verb., wobei die Zersetzungsprodukte ganz oder teilweise als Gase entweichen u. beim Abkühlen ganz oder teilweise verflüssigt werden.

Gemenge von Gasen mit anderen Gasen oder mit flüss. oder mit festen Stoffen sind homogen u. werden daher getrennt wie Lös.

Gemenge fester Stoffe trennt man durch nacheinanderfolgendes Behandeln mit versch. Lösungsmitteln, von denen jedes einen oder mehrere der vorhandenen Stoffe löst, bzw. mit nur einem Lösungsmittel, oft unter Anw. versch. Mengen u. Temp. derselben, u. behandelt die erhaltenen Lös. nach S. 78.

Grobmech. Gemenge trennt man, je nach Größe u. spezif. Gew. der Bestandteile, durch Absieben, Abschlämmen usw. (s. Darst. der Metalle); im Kleinen trennt man sie durch Eintragen des Stoffgemenges (z. B. der gepulverten Gesteinsarten) in eine spezif. schwerere Flüss., die nicht auf das Gemenge chem. einwirkt, u. Verdünnen derselben mit einer anderen spezif. leichteren Flüssigkeit, bis sich einer der Bestandteile als spezif. schwerer in der Lös. absetzt (s. Merkurijodid, Methylenjodid).

Gemenge flüss. Stoffe trennt man durch Abgießen, bzw. Abhebern, flüchtige von nichtflüchtigen Bestandteilen durch Dest. (S. 46) oder durch einfaches Abdampfen, falls der flücht. Stoff wertlos ist (z. B. Wasser); durch Abkühlen kann man leicht flüss. Stoffe fest abscheiden; eine Trennung flüchtiger Stoffgemenge durch Dest. ist nicht möglich, denn der Siedepunkt des Gemenges bleibt unverändert, so lange beide Bestandteile vorhanden sind u. das Destillat ist ein Gemenge von konstanter Zusammensetzung. (Analoges Verhalten von best. Lös. s. S. 72, a.)

Gemenge von festen mit flüss. Stoffen werden durch Absetzen, bzw. Abfiltrieren oder Zentrifugieren getrennt.

Filterieren beruht meist darauf, daß man das heterogene Gemenge durch ungeleimtes Papier (Filterpapier) laufen läßt, wobei das Papier nur die Flüss. hindurch läßt, so daß in ihr fein verteilte (suspendierte) Stoffe, nicht aber kolloide Stoffe, auf dem Papier (dem Filter) zurückbleiben.

In allen Fällen, in denen der reinigende feste Stoff aus einer Lös. abgeschieden wurde, muß das ihm noch anhaftende Lösungsmittel (falls dieses noch andere nichtflüchtige Stoffe enthält) vor dem Trocknen durch Auswaschen verdrängt werden, d. h. der Stoff muß so oft mit einer vollkommen verdampfenden Flüss., in der er unl. ist, übergossen werden, bis diese beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterläßt.

### *Chemische Analyse der Stoffe u. Stoffgemenge.*

Die chem. Analyse (analysis, Auflösung) bezweckte zuerst die Erforschung der Elemente u. der qualit. u. quantit. Zusammensetzung aller vorhandenen Verb. aus ihren Elementen, namentlich durch Spaltung der Verb. in einfachere Verb. oder in ihre Elemente.

Diese Richtung der chem. Analyse kommt jetzt nur noch für neuhergestellte oder in der Natur neuentdeckte Verb. in Betracht u. ist ein Zweig der reinen Chemie, der auch zur Entdeckung neuer Elemente führen kann (s. Best. der Zusammensetzung anorg. u. org. Verb.); die chem. Analyse der Neuzeit bezweckt dementspr. den qualit. u. quantit. Nachweis von



bereits in ihrer Zusammensetzung u. ihrer Eigensch. bekannten Stoffen, z. B. zeigt sie daß, ein zur Untersuchung vorliegender Stoff ein bereits bekanntes Element oder eine bereits bekannte Verb. ist, oder daß ein vorliegendes physik. oder mechan. Stoffgemenge aus bekannten freien Elementen oder aus bekannten Verb. oder aus beiden Stoffen besteht.

Diese Art der chem. Analyse ist ein Zweig der angewandten Chemie u. man unterscheidet nach der Art der zu untersuchenden Stoffe eine anorg. u. org. Analyse, nach der Art der angewandten Methoden eine Analyse auf nassem u. trockenem Wege, sowie spezielle Analysen, z. B. die Elektro-, Polarisations-, Maß- u. Spektralanalyse, nach dem Arbeitsfeld der Analyse eine pharmazeutische, medizinische, technische, gerichtliche Analyse usw.

Nach der Art der Untersuchung unterscheidet man eine qualit. Analyse, welche die Art der Bestandteile eines Stoffs oder Stoffgemenges ermittelt, u. eine quantit. Analyse, welche die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandteile feststellt; die qualit. Analyse eines Stoffs erfolgt meist, indem man auf ihn, bzw. auf seine Lös., versch. best. andere Stoffe (Reagenzien) einwirken läßt, wodurch best. charakt. Vorgänge (Reaktionen) eintreten, aus denen sich die Anwesenheit eines best. Stoffs ergibt. Meist handelt es sich um den qualit. oder quantit. Nachweis eines oder mehrerer Stoffe in einem Stoffgemenge; handelt es sich um den Nachweis aller Stoffe in einem komplizierten Stoffgemenge, so wird die Analyse durch mehr oder minder vollkommene Trennung best. einzelner Stoffe nach den S. 46 besprochenen physik. Trennungsmethoden erleichtert, bzw. vereinfacht.

Zum Nachweis seltener, bzw. nur in geringsten Mengen vorkommender Elemente u. deren Verb. dient auch die Spektralanalyse (S. 16).

### 1. Qualitative Analyse.

Die bei der chem. Analyse anorg. Stoffe in Betracht kommenden Elemente u. Verb. bilden im gelösten Zustande meist Ionen (S. 83), weshalb chem. Vorgänge in Lös. am einfachsten u. raschesten verlaufen; anderseits vereinfacht der Nachweis von Ionen die chem. Analyse, weshalb man auch unl. Verb. in Lös. überzuführen versucht; z. B. können versch. 30 Metalle mit 30 versch. Säuren 900 versch. Verb. bilden, zu deren Erk. aber der Nachweis von 30 Anionen u. 30 Kationen genügt.

Allgemein befolgt man bei der qualit. chem. Analyse anorg. Stoffe einen sog. systematischen Gang derselben, welcher auf einer Vorprüfung auf trockenem Wege u. einer Hauptprüfung auf nassem Wege beruht.

Die Vorprüfung erfolgt mit dem festen Stoff durch dessen Einführung in eine Flamme (charakt. Färbung derselben), durch Glühen in einer Perle aus Borax oder Phosphorsalz (charakt. Färbung derselben), durch Glühen auf Kohle allein (Reduktion), u. unter Zusatz von Kobaltsalzen, (charakt. Färbungen), sowie mit Soda auf Kohle (weitgehende Reduktion), ferner durch Erhitzen des Stoffs im Probierrohr (Reagenzglas) allein, worauf man noch einen Teil mit Schwefelsäure u. einen anderen Teil mit Salpetersäure erhitzt, wobei oft charakt. Reaktionen eintreten.

Die Hauptprüfung erfolgt mit dem in W. gelösten oder in eine in W. lösl. Verb. übergeführten Stoff zuerst mit den allgemeinen oder Gruppenreagenzien, falls die Vorprüfung ergeben hat, daß derselbe ein Gemenge ist; hierdurch werden anwesende Metalle (bzw. Kationen) als unl. Sulfide (s. Schwefelwasserstoff), unl. Hydroxyde u. Carbonate, sowie gelöst bleibende



Metalle, in Gruppen getrennt, wodurch der Nachweis der einzelnen Metalle in den Gruppen durch spezielle Reagenzien vereinfacht wird.

Zur Auffindung der Säuren (bzw. Anionen) in einem anderen Teil der Lösung dienen ebenfalls zuerst Gruppenreagenzien.

Auch die meisten charakt. Reaktionen der einzelnen anorg. Verb. sind Ionenreaktion u. beruhen vorwiegend auf der Bild. einer Fällung, entstehend aus einem Bestandteil (Ion) der gelösten Verb. mit einem Bestandteil (Ion) eines best. Reagens; gelingt es nicht, den zu prüfenden Stoff in eine Ionen bildende Verb. überzuführen, so müssen spezielle Reaktionen zu dessen Erk. dienen. Es handelt sich also z. B. bei der Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ , nicht um den Nachweis von deren Elementen, sondern um den ihrer Ionen  $\text{H}_2$  u.  $\text{NO}_2$ .

Die qual. Analyse auf bekannte org. Verb. ist meist schwieriger, wie auf anorg. Verb., da im Verhältnis zu ihrer äußerst großen Zahl nur wenige Ionenbildend auftreten (die Säuren, Salze, Aminbasen usw.); man kann aber hier durch die physik. Eigensch. der einzelnen Stoffe (spez. Gew., Schmelz- u. Siedepunkt) oft weitgehende Schlüsse auf die Natur der betr. Verb. ziehen u. muß, falls dies nicht möglich ist, die qualit. u. quantit. Best. der einzelnen Elemente der Verb. vornehmen, die hier allerdings viel einfacher ist, wie bei anorg. Verb. (s. Elementaranalyse).

Die wenigen charakt. Reaktionen auf best. org. Verb. beruhen meist auf Bild. charakt. Färbungen oder Bild. von Niederschlägen mit einem Reagens; ein systematischer Gang der qual. Analyse wie bei anorg. Verb. ist nur bei best. kleinen Gruppen durchführbar.

## 2. Quantitative Analyse.

Bei der quant. Analyse handelt es sich, wie bei gew. qualit. Analyse, meist nicht um die spezielle Feststellung der Elemente, welche eine best. Verb. bilden, sondern der Gewichtsmenge eines best. Stoffes in einem Stoffgemenge oder der Gewichtsmengen aller Stoffe in einem Stoffgemenge usw.

### a. Gewichtsanalyse.

Bei anorg. Stoffen läßt sich die quant. Best. der Bestandteile einer Verb. nur selten direkt durchführen, indem man eine gewogene Menge derselben durch Hitze, Elekt. usw. zerlegt u. die einzelnen Spaltprodukte wägt; meist werden, wie bei der qualit. Analyse, vorhandene Elemente oder Verb. durch Überführung in den gelösten Zustand in Ionen verwandelt, u. diese dann mit best. Reagenzien in Verb. von genau bekannter Zusammensetzung, u. zwar meistens in unl. Niederschläge oder flüchtige Verb., überführt, aus deren Gewicht sich die in der analysierten Menge der Verb. enthaltenen Elemente leicht berechnen lassen.

Bei org. Stoffen werden die gewogenen festen oder flüss. Gemenge zuerst nach den bei diesen besprochenen, physik. u. mech. Methoden in ihre einzelnen Bestandteile getrennt (S. 46), bzw. letztere in chem. reine Stoffe übergeführt (S. 45) u. gewogen.

### b. Maßanalyse.

Während die Gewichtsanalyse vorwiegend durch Versetzen der zu analysierenden Lös. mit einem Fällungsmittel, das im Überschuß sein muß, den zu bestimmenden Teil des betr. Stoffes in unlöslicher wägbare Form ausscheidet, ermittelt die Maßanalyse die Menge des zu bestimmenden Stoffes oder Stoffbestandteils dadurch, daß man zu dessen Lös. gerade so viel einer anderen Lös. von bekanntem Gehalte an einem best. Reagens hinzufügt, daß eine best. Umsetzung zwischen dem gelösten Stoff u. dem Reagens genau zu Ende geführt wird.



Solche durch Messen der verbrauchten Reagenzlös. von best. Gehalt rasch ausführbare quant. Analysen sind einer vielseitigen Anw. möglich u. heißen Maßanalysen, volumetrische Analysen oder Titrieranalysen; dieselben vermeiden fast jede Wägung, sowie die dazu nötigen Vorarbeiten des Fällens, Filtrierens, Trocknens und Veraschens von Filtern.

Die Wage dient nur zur Abwägung der Analysensubstanz u. des betr. Reagens, um mit diesem eine Lös. von bekanntem Gehalt, die Maß- oder Titerflüssigkeit oder titrierte Lös. herzustellen; das darin gelöste Reagenz heißt Titerstoff und das Abmessen der bei der Analyse verbrauchten Menge der Titerflüss. heißt Titrieren oder Titration.

Setzt man zur Lös. einer Säure so viel von der Lös. einer Base, daß neutrale Reaktion (s. S. 85) eintritt, so entsteht das entspr. neutrale Salz, z. B.  $\text{KOH} (= 56,1 \text{ g}) + \text{HCl} (= 36,4 \text{ g}) = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Verwendet man dabei ein best. Volum der gelösten Säure von unbekanntem Gehalte u. versetzt dasselbe mit der Lös. einer Base von bekanntem Gehalte, so kann man aus der zur Neutralisation verbrauchten Anzahl von ccm der Basenlös. die Menge der Säure in ihrer Lös. berechnen u. ebenso durch Verwendung einer Säurelös. von bekanntem Gehalte die unbekanntete Menge einer Base, welche in einer Lös. enthalten ist.

Hat man z. B. eine Lös. von Kaliumhydroxyd (KOH), welche im Liter eine Grammol. (= 56,1 g) KOH enthält, so wird jeder verbrauchte ccm dieser Lös.  $\text{HCl}/1000 = 36,4/1000 = 0,0364 \text{ g HCl}$  neutralisieren u. also angeben; (s. Gleichung oben); ebenso wird jeder ccm einer Lös. von Chlorwasserstoffsäure (HCl), welche im Liter eine Grammol. (= 36,4 g) HCl enthält,  $\text{KOH } 1000 = 56,1 \cdot 1000 = 0,0561 \text{ g KOH}$  neutralisieren u. also angeben.

Um festzustellen, wann die Umsetzung vollendet ist, gebraucht man Indikatoren, d. h. Stoffe, welche der zu analysierenden Lös. zugesetzt, das Ende der Reaktion zwischen den aufeinander einwirkenden Stoffen dadurch anzeigen, daß sie mit einem derselben eine charakt. Farbenreaktion geben (s. S. 83). Bisweilen ist die Verwendung eines Indikators nicht erforderlich, weil der geringste Überschuß der Titerflüss., sobald ihre Umsetzung beendet ist, durch ihre Farbe zu erkennen ist.

Um die Berechnung der Analyse einfach zu gestalten, gibt man jeder Titerflüss. eine solche Konz. (einen Titer), daß in 1000 ccm soviel vom Reagenz enthalten ist, wie einem Grammatom = 1,01 g Wasserstoff äquivalent ist, und nennt solche Lös. Normallösungen; 1 Grammatom oder 1,01 g Wasserstoff (H) ist äquivalent 1 Grammol. Salzsäure oder 36,4 g Salzsäure (HCl) oder einer halben Grammol. oder 49,0 g Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ferner einer Grammol. oder 56,1 g Kaliumhydroxyd (KOH), einer halben Grammol. oder 85,7 g Bariumhydroxyd ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ).

Deshalb löst man, um Normallös. zu erhalten, 36,4 g Salzsäure, oder 49,0 g Schwefelsäure, oder 56,1 g Kaliumhydroxyd usw. in dest. Wasser auf u. verdünnt auf 1000 ccm, oder wenn man verdünntere Lös. bereiten will, best. Bruchteile der angegebenen Menge, z. B. für Zehntelnormallös., 3,64 g Salzsäure oder 5,61 Kaliumhydroxyd.

Alle Titerflüss. enthalten also im gleichen Volumen Gewichtsmengen, die den stöchiometrischen Verhältnissen der gelösten Stoffe entsprechen; es wird also z. B. 1 ccm Normalsalzsäure genau 1 ccm Normalkalilauge neutralisieren, und wenn man den Gehalt von KOH in einer Kalilauge von unbekannter Konz. ermitteln will, so braucht man nur ein best. Volumen dieser Kalilauge mit Normalsäure zu neutralisieren; werden dazu x ccm verbraucht, so erfährt man durch Multiplikation von x mit der Zahl, welche angibt, wie viele Gramme KOH einem ccm Normalsäure entsprechen, die vorhandenen Gramme Kaliumhydroxyd in dem angewendeten Volum der betr. Lös.



## c. Gasanalyse.

Gasanalysen im weiteren Sinne sind alle Analysen, bei denen Bestandteile fester, flüss. oder gasförmiger Stoffe als Gase abgeschieden werden, worauf aus deren Volum das Gewicht der betr. Gase berechnet wird; z. B. kann man aus salpetersauren Salzen ( $\text{MeNO}_3$ ) Stickoxyd ( $\text{NO}$ ) als Gas abscheiden u. aus dem Gewicht von dessen erhaltenen Volum das Gewicht des in der Verb. enthaltenen Salpetersäureions ( $\text{NO}_3$ ) nach  $\text{NO} : \frac{1}{3}\text{NO}_3 = \text{gef. Menge NO} : x\text{NO}_3$  berechnen.

Gasanalysen im engeren Sinne sind alle Analysen, bei denen Gasgemenge untersucht werden; dabei wird sowohl das Gasgemenge als auch die abgeschiedenen einzelnen Gase durch Messung festgestellt; nur zuweilen werden die Gasgemenge durch Lös. best. Stoffe geleitet, wobei diese best. Gase chem. binden oder absorbieren, worauf man aus der Gewichtszunahme der Flüss. das Volum der gelösten Gase berechnet (s. Best. von Sauerstoff, Kohlendioxyd u. Wasserdampf in der Luft).

Meist erfolgt die Best. der einzelnen Bestandteile aus der Volumabnahme, welche das Gasgemenge erleidet u. zwar folgendermaßen:

a. Durch Absorption oder Bindung einzelner Gase mit best. Lösungen; z. B. entfernt man aus einem Gasgemenge nachstehender Verb. Wasserdampf durch konz. Schwefelsäure, Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ) durch Alkalilauge, dann Sauerstoff (O) durch alkal. Pyrogalllös., dann Kohlenoxyd (CO) durch saure Cuprochloridlös., hierauf Wasserstoff (H) durch feinverteiltes Palladium (S. 53), während Stickstoff den Rest bildet (s. unten).

b. Durch Verbrennung eines Bestandteiles der Gasmischung mit zugefügtem Sauerstoff oder Wasserstoff u. Entzünden des Gemenges durch den Induktionsfunken (s. Best. des Sauerstoffs der Luft).

c. Durch Absorption des nach b. entstandenen Verbrennungsproduktes durch Lösungsmittel, wie bei a, falls bei der Verbrennung keine Volumabnahme erfolgt (z. B. beim Verbrennen von CO zu  $\text{CO}_2$ ).

Es wird also bei Gasanalysen die qual. u. quant. Best. der Bestandteile in einer Operation ausgeführt; da Stickstoff weder verbrannt noch absorbiert werden kann, bildet er den nach Entfernung aller anderen Gase noch vorhandenen Rest.

## d. Spezielle Analysen.

Für viele anorg. u. org. Verb. mit best. Eigensch. gibt es spezielle Methoden zu deren raschen quantit. Best., z. B. die schon besprochene Maßanalyse, ferner nachfolgende analytische Methoden.

Die quant. Spektralanalyse (S. 96), welche die Best. der Menge eines Farbstoffs in seiner Lös. aus deren Absorptionsspektrum gestattet, da dessen Streifen um so dunkler u. breiter werden, je größer die Dicke u. Konz. der betr. Lösung ist.

Die Elektroanalyse beruht darauf, daß man eine best. Gewichtsmenge einer Metallverb. in Lös. bringt, daraus das Metall durch den elektr. Strom auf einer Platinkathode abscheidet u. nach dem Trocknen derselben aus ihrer Gewichtszunahme die Menge des ausgefällten Metalls feststellt; Blei (Pb) und Mangan (Mn) werden als  $\text{PbO}_2$  und  $\text{MnO}_2$  auf der Platinanode abgeschieden.

Die Polarisationsanalyse (S. 94) ermöglicht die rasche Best. gelöster oder flüss. opt. aktiver Verb. aus deren spezif. Drehungsvermögen (S. 73).

Die optische Analyse (S. 93) gestattet die Berechnung der Zusammensetzung einer aus versch. flüss. Stoffen bestehenden Lös. aus deren bekannten Brechungsindizes.

Die indirekte Analyse beruht auf der Berechnung der vorhandenen einzelnen Kationen aus den quantit. best. Anionen u. umgekehrt.



*Formarten der Stoffe.*

Von den Zuständen der Stoffe ist die Formart, auch Aggregatzustand (aggregare zusammenscharen), oder Zustandsform genannt, d. h. das Vorkommen der Stoffe im festen, flüss. oder gasförmigen Zustand bei gew. Temp., für deren Erk., Beschreibung usw. von Bedeutung.

Da die Massen der Stoffe durch Zusammenlagerung der Mol., bewirkt durch die Kohäsionskraft, entstehen, kann Änderung der Formart der Stoffe nicht durch Änderung der Formart der Mol. selbst erfolgen, sondern nur durch die Art der Bewegung der Mol. u. Änderung der Größe des Zwischenraumes.

Durch Abkühlen können alle gasförmigen Stoffe unzersetzt in den flüss. Zustand u. alle flüss. Stoffe in den festen Zustand übergeführt werden, d. h. diese Übergänge sind stets mit erheblicher Wärmeabgabe verknüpft.

Durch Erhitzen sind hingegen nicht alle festen Stoffe unzersetzt in den flüss. u. nicht alle flüss. Stoffe in den Gaszustand zu verwandeln.

Beim Verdampfen findet große, beim Schmelzen nur kleine Volumzunahme statt; Eis u. auch Wismut nehmen geschmolzen ein kleineres Volumen ein, wie fest.

Jeder flüss. oder feste Stoff hat bei einer best. Temp. einen best. Dampfdruck, der zwar bei gew. Temp. sehr klein, aber doch die Ursache ist, daß manche feste oder flüss. Stoffe sich schon bei gew. Temp. mehr oder minder verflüchtigen; beim Schmelzpunkt sind die Dampfdrucke des gleichen festen oder flüss. Stoffes gleichgroß.

Alle festen (krist. u. amorphen) oder flüss. Stoffe lassen sich unter best. Bedingungen in einem anderen festen oder flüss. oder gasförm. Medium in so feine Verteilung bringen, daß sie im Gegensatz zu grobmehch. Verteilungen (Suspensionen) nicht mehr durch das Mikroskop sichtbar sind, weshalb solche feine Verteilungen fälschlich als Lös. betrachtet werden (s. kolloide Lös.), während sie im Gegensatz zu den die wahren Lös. bildenden Mol. noch durch das Ultramikroskop wahrnehmbar sind.

Mit Zunahme der feinen Verteilung der Masse eines Stoffes verschwinden die Unterschiede seiner Formarten immer mehr, da sich die Größe der Massenteilchen schließlich derjenigen der freien Mol. nähert; es kann ihnen dann, ebenso wie den letzteren, keine best. Formart mehr zukommen.

**1. Sieden, Schmelzen, Erstarren.**

Der Siede- u. Schmelzpunkt eines jeden reinen, wärmebeständigen Stoffes ist eine konstante Größe u. bleibt konstant, solange der betr. Stoff siedet, bzw. schmilzt, da die zugeführte Wärme nur zur Änderung der Formart dient (S. 53).

Der Schmelzpunkt entspricht fast stets dem Erstarrungspunkt (Gefrierpunkt), d. h. der Temp., bei welcher der geschmolzene Stoff wieder erstarrt, da der Erstarrungspunkt leicht Überschreitungen zeigt (s. S. 81<sub>2</sub>), wird fast nur der Gefrierpunkt bestimmt.

Der nur innerhalb geringer Grenzen schwankende Luftdruck kann bei Schmelzpunktsbest. vernachlässigt werden.

Schmelzwärme (Erstarrungswärme) nennt man die Anzahl Wärmeeinheiten (s. Thermochemie), welche verbraucht wird, um 1 g eines festen Stoffes in Flüss. derselben Temp. zu verwandeln; multipliziert man die Schmelzwärme mit dem Mol.-Gew., so erhält man die molekulare Schmelzwärme.



In festen Stoffen ist die Kohäsion der Mol. sehr groß; infolgedessen machen sie nur Schwingungen um eine Gleichgewichtslage; durch Erwärmen werden sie in eine lebhaftere Schwingung versetzt (Ausdehnung) u. stoßen dadurch öfter u. heftiger zusammen; infolgedessen entfernen sie sich immer weiter voneinander, worauf schließlich die Kohäsion so weit überwunden wird, daß sie die Mol. nicht mehr in die Gleichgewichtslage bringen kann, weshalb der Stoff flüssig wird (schmilzt).

Zur Überwindung der Kohäsion wird dabei eine best. Wärmemenge verbraucht (die Schmelzwärme), so daß die Temp. (der Schmelz- oder Fusionspunkt = F.) nun konstant bleibt, bis alles geschmolzen ist.

In flüss. Stoffen ist die Kohäsion der Mol. gering, daher haben sie keine Gleichgewichtslage mehr, sondern eine fortschreitende Bewegung, so daß jede Mol. nach u. nach von einer anderen Nachbarmol. umgeben ist.

Wird der flüss. Stoff erwärmt, so wird sowohl an der Oberfläche (Verdunstung), als auch innerhalb der Flüss. die Bewegung der Mol. derart gesteigert, daß die Kohäsion schließlich fast überwunden wird, so daß die Mol. in den über der Flüss. befindlichen Raum hinausfliegen, d. h. immer mehr Stoffteilchen in den Gaszustand übergehen.

Schließlich wird die Bewegung der Mol. so lebhaft, daß sie den Druck der Flüss. u. der darauf lastenden Luft überwinden, d. h. die Flüss. beginnt zu sieden, wobei die Temp. (der Siede- oder Kochpunkt = Kp.) konstant bleibt, bis alles vergast ist, da jetzt alle zugeführte Wärme (die Verdampfungswärme) zur Überwindung der Kohäsionskraft der Mol. dient.

Jede Flüss. siedet, wenn die Spannkraft ihrer Dämpfe ebenso groß ist, wie der äußere Druck; als Siedepunkt wird (wenn keine besondere Angabe gemacht ist) die Temp. angenommen, bei welcher die Spannkraft der Dämpfe einem äußeren Druck von 760 mm Quecksilberhöhe gleich ist.

In gasförmigen Stoffen ist die Kohäsion der Mol. fast aufgehoben, daher haben sie eine solche Beweglichkeit u. Verschiebbarkeit, daß sie gleichmäßig den Raum erfüllen, in dem sie sich befinden, auch wenn derselbe beliebig vergrößert wird (Expansionskraft der Gase).

In Gasen sind die Mol. so weit von einander entfernt, daß ihr Volum gegenüber dem Gesamtvolum des Gases äußerst gering ist; wird ein Gas auf eine best. Temp. abgekühlt, so wird es flüssig, bzw. fest.

Viele Stoffe, welche sich beim Sieden zersetzen, verdampfen im Vakuum, bezw. unter vermindertem Luftdruck, unzersetzt. Verdampfen mancher fester u. flüss. Stoffe bei gew. Temp. s. S. 54).

## 2. Überschreitungerscheinungen.

Nicht nur für Umwandlung der Formart eines Stoffes ist ein best. Umwandlungspunkt (Schmelz-, Siede- oder Erstarrungspunkt) vorhanden, sondern auch für viele andere physik. oder chem. Umwandlungen; dieser Punkt kann oft überschritten werden, ohne daß Umwandlung erfolgt, d. h. es zeigen sich Überschreitungerscheinungen.

Während z. B. krist. Stoffe nicht über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden können, ohne zu schmelzen, können Flüss. beim Abkühlen unter ihren Erstarrungspunkt flüssig bleiben (Unterkühlung, Überschmelzung, Erstarrungs- oder Gefrierverzug) oder über ihren Siedepunkt erhitzt werden, ohne daß Dampf bild. eintritt (Überhitzung, Siedeverzug); ferner können Gase (z. B. Wasserdampf) unter ihren Verflüssigungspunkt abgekühlt werden, ohne daß sie flüssig werden; rhombischer Schwefel, der bei 95° in monoklinen Schwefel übergeht, kann oberhalb dieser Temp. weiterbestehen; Flüss. können abgekühlt oft noch Stoffmengen in Lös. halten, die sie sonst bei gleicher Temp. ausscheiden (übersättigte Lös.) usw.



Die Aufhebung einer Überschreitungserscheinung erfolgt sofort durch Zufügung einer Spur des Stoffes von der entspr. Beschaffenheit; also ein Eiskriställchen bringt unterkühltes W. zum Erstarren, eine Spur monoklinen Schwefels bewirkt die Umwandlung des rhomb. Schwefels bei 95°, ein Kriställchen der gelösten Stoffart bringt in einer übersättigten Lös. deren Abscheidung hervor usw. (s. S. 75).

Solche Zustände des Stoffs, welche ein beschränktes Beständigkeitsgebiet haben u. außerhalb desselben labil sind, d. h. sich unter Energieabgabe umlagern, heißen metastabile Zustände (s. Gleichgew.); je weiter die Überschreitung geht, desto leichter tritt die Umwandlung ein u. kann schließlich auch ohne Stoffzusatz erfolgen, so daß man diesen Moment als labilen Zustand betrachten kann. Die bei niedrigster Temp. beständige Modif. eines Stoffes heißt  $\alpha$ -(Alpha-)Form, die bei höherer Temp. beständige  $\beta$ -(Beta-)Form usw. (s. Schwefel).

Es gibt aber auch Umwandlungen, bei denen kein Umwandlungspunkt vorhanden ist, so daß der metastabile Stoff lange bestehen kann u. oft erhalten wird, wo der beständige Stoff zu erwarten ist, bzw. Stoffe bei einer Temp. darstellbar sind, unterhalb der sie beim Aufbewahren von selbst zerfallen wie z. B. bei Stickstoffpentoxyd ( $N_2O_5$ ), Überchlorsäure ( $HClO_4$ ) usw.

Diese Erscheinungen erklärt das Ostwaldsche Gesetz der Stufenreaktionen (Stufenregel, Stufengesetz):

„Wenn ein chem. oder physik. System sich in versch. andere Systeme umwandeln kann, so tritt dabei zunächst das am wenigsten stabile System auf u. dieses verwandelt sich dann stufenweise in immer stabilere Systeme.“

Z. B. entsteht bei Darst. des Phosphors zuerst die metastabile gelbe Modif.; geschmolzener Schwefel erstarrt bei 114° zu monoklinen Schwefel, der bei 95° in rhomb. Schwefel übergeht (s. oben); kühlt man geschmolzenen u. hochoerhitzten Schwefel rasch ab, so entsteht zuerst die metastabile plast. Modif.; bei der Einw. von Chlor auf Alkalilauge entsteht zuerst metastab. Alkalihypochlorit, z. B.  $KClO$ , dann beständigeres Alkalichlorat,  $KClO_2$ .

#### *Eigenschaften der festen Formart.*

Feste Stoffe bilden Massen oder mehr oder minder feine Pulver; sie sind organisiert (S. 3) oder amorph (bzw. kolloid) oder kristallisiert; manche Naturstoffe sind in allen diesen drei Arten bekannt, z. B. Eiweiß; chem. dargestellte Stoffe sind niemals organisiert

Der Schmelzpunkt fester Stoffe wird durch äußeren Druck kaum beeinflusst; nimmt ein Stoff flüssig weniger Raum ein wie fest, so erniedrigt Druckzunahme den Schmelzpunkt, ist die Raumeinnahme des flüss. Stoffs größer, so wird der Schmelzpunkt erhöht.

Der Dampfdruck fester Stoffe wird durch äußeren Druck stark beeinflusst; jeder feste Stoff hat bei einer best. Temp. einen best. Dampfdruck (Sublimationsdruck), der die Ursache ist, daß manche feste u. flüss. Stoffe schon bei gew. Temp. langsam verdampfen. Liegt der Schmelzpunkt eines Stoffes höher als die Temp., bei welcher der Sublimationsdruck dem Luftdruck gleichgroß ist, so verdampft der betr. Stoff beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen.

Sublimation heißt der Vorgang, bei welchem durch Erhitzen ein fester Stoff, ohne vorher zu schmelzen, unzersetzt verdampft u. beim Abkühlen des Dampfes sich wieder in fester Form abscheidet; gewöhnlich bezeichnet man aber auch einen Vorgang als Sublimation, wenn der Stoff nach dem Schmelzen sofort zu verdampfen beginnt, z. B. Schwefel, Jod, Arsen.

Durch Verminderung des äußeren Drucks gehen alle schmelz-



baren Stoffe unmittelbar in Dampfform über, sobald dieser Druck niedriger wird, wie der Dampfdruck, den sie bei ihrem Schmelzpunkt haben; z. B. schmilzt Eis bei  $0^{\circ}$  u. hat dabei einen Dampfdruck von 4,6 mm; wird der äußere Druck unter 4,6 mm verringert, so verdampft es, bevor es schmilzt.

Durch Vermehrung des äußeren Drucks, bis er dem Dampfdruck gleichkommt, können viele Stoffe geschmolzen werden, die sonst ohne zu schmelzen direkt verdampfen, z. B. Merkurochlorid.

Lichtdrehung zeigt nur eine kleine Zahl fester Verb. (s. S. 93).

Lichtbrechung fester Stoffe s. S. 92, Oberflächenspannung S. 91.

Lichtzerstreuung. Glühende feste u. flüss. Stoffe geben ein zusammenhängendes Spektrum, das unabhängig von der Natur der Stoffe ist; hingegen geben viele durchsichtige, farbige, feste u. flüss. Stoffe ein für sie charakt. Absorptionsspektrum (s. Spektra gasförmiger Stoffe).

Spezif. Wärme: Dieselbe ist bei den flüss. u. festen Stoffen von äußeren Umständen ziemlich unabhängig; sie ist für die allotropen Modif. eines Elements, sowie für jeden Aggregatzustand eines Stoffes versch. u. nimmt mit der Temp. des betr. Stoffes zu; beim Schmelzpunkt ist die spezif. Wärme der entstandenen Flüss. größer, als wenn der Stoff fest ist, denn die Flüss. braucht mehr Wärme zur gegenseitigen Verschiebung der Mol.

Spezif. Gew. fester Stoffe s. S. 91.

### 1. Amorphe Stoffe.

Amorphe Stoffe sind solche, welche nach dem Übergang aus einer anderen Formart in die feste, auch unter dem Mikroskop keine Kristallbild. zeigen, u. sich (wie Gase u. Flüss.) nach allen Raumrichtungen hin physik. gleich verhalten (Isotropie, von isos gleich u. tropos Wendung, s. S. 56).

Sie haben keine best. Gestalt (amorphos gestaltlos) u. nehmen die Form der Gefäße an, in denen sie erstarren; viele sind nur als Pulver bekannt, als Massen sind sie auf dem Bruch muschelrig oder glasartig u. bei ihrer Abscheidung aus dem flüss. Zustand tritt kein ausgeprägter Erstarrungspunkt (Gefrierpunkt, S. 52) auf.

Beim Erwärmen gehen sie allmählich durch alle Grade der Weichheit in den flüss. Zustand über, haben also keinen ausgeprägten Schmelzpunkt, so daß eine Grenze zwischen amorphen u. flüss. Stoffen nicht existiert u. man sie als stark unterkühlte Flüss. mit großer innerer Reibung (großer Zähigkeit) betrachtet, worauf man auch aus ihrer Isotropie schließt u. weil viele Stoffe durch rasches Abkühlen amorph erhalten werden; beim Aufbewahren werden sie oft kristallinisch.

Die meisten auch unter dem Mikroskop amorph erscheinenden Stoffe zeigen mit Röntgenstrahlen (S. 59,5) dieselbe Anordnung der Atome wie Kristalle u. ebenso die bisher als amorph betrachteten Kolloide, mit Ausnahme der typischen Kolloide (Eiweiß, Cellulose, Stärke usw.), so daß die übliche Unterscheidung von Kolloiden u. Kristalloiden keine wissenschaftliche Berechtigung mehr hat (s. kolloide Lös.).

Kolloide Stoffe (S. 86) werden bei den Lös. betrachtet, da ihre Eigensch. nur in solchen zur Geltung kommen.

### 2. Kristallisierte Stoffe.

Kristallisierte Stoffe oder Kristalle heißen solche feste Stoffe, welche eine von ebenen Flächen begrenzte



regelmäßige Gestalt haben, deren Bild unabhängig von jedem Einfluß ist.

Jeder solche best. Stoff tritt in einer oder mehreren best. Kristallformen auf, die seine Erk. erleichtern; der kleinste sowie der größte Kristall eines best. Stoffes hat stets dieselbe Gestalt, die sich auch beim Wachsen der Krist. in der Lös. des betr. Stoffes nicht ändert.

Die Kristallgestalt ist meist durch versch. Ausdehnung der Flächen verzerrt, aber die Erk. auch solcher Krist. wird erleichtert durch das Gesetz der Konstanz der Kantenwinkel: Die Winkel, welche die Flächen eines best. krist. Stoffs verbinden, sind unveränderlich.

Die Art der an einem Kristall auftretenden Flächen ist beschränkt; es treten nur solche Flächen auf, welche die Kristallachsen direkt oder ihre gedachte Verlängerung in einfachen Multiplen schneiden (Gesetz der rationalen Indices, so benannt, weil die Multiplen als Indices zur Angabe des Verhältnisses der Kristallachsen zueinander dienen).

Krist. können sich aus gasförmigen, flüss. oder amorphen Stoffen oder aus andersartigen Krist. bilden; gew. entstehen sie beim Abdampfen der Lös. fester Stoffe bis zur beginnenden Kristallbild. (Bild. einer sog. Kristallhaut), worauf sich beim Stehen die betr. Stoffe in mehr oder minder schönen Krist. abscheiden; erfolgt dies rasch, so stören sich die einzelnen Krist. in ihrer Entwicklung u. bilden dann aus kleinen Krist. bestehende kristallinische Massen; die freiwillige Abscheidung von kristallin. Massen aus konz. Lös. an den Wandungen der betr. Gefäße, bzw. an Mauern, Ufern von Salzseen, heißt auswittern oder effloreszieren.

Man erkennt die Kristallnatur einer Masse daran, daß sie auf dem Bruche blättrig, strahlig oder körnig ist, sowie an ihrer Anisotropie, die auch die kleinsten Bruchstücke, denen alle Kennzeichen der Krist. fehlen, noch als solche erkennen läßt; Krist. zeigen nämlich, mit Ausnahme einiger des regulären Systems, nach ihren versch. Ausbildungsrichtungen hin ein versch. physik. Verhalten, Anisotropie genannt, u. zwar hinsichtlich Festigkeit, Härte, Elastizität, Wärmeleitung, Lichtbrechung u. haben einen scharf ausgeprägten Schmelzpunkt.

Die Anisotropie u. sym. Gestalt der Krist. zwingt zur Annahme, daß sie durch best. regelmäßige Anordnung der Mol., bzw. Atome, aufgebaut sind u. man nahm an, daß diese Bausteine als sog. Raumbitter angeordnet sind, welche Annahme durch die Beugungserscheinungen, welche Röntgenstrahlen in Krist. erleiden, eine Bestätigung fand (s. S. 59,5).

Flüssige Krist. heißen dickflüss. Tropfen bildende, versch. org. Verb., welche unterhalb gewisser Temp., wie Krist. Anisotropie zeigen, namentlich das Licht doppelt brechen; oberhalb der Umwandelungstemp. (S. 53,2) verändern sie ihr Aussehen u. ihre Doppelbrechung hört auf.

Weiche Krist., welche den Übergang von festen zu flüss. Krist. bilden, kennt man von versch. Eiweißstoffen, vom glühenden Eisen u. Kochsalz; auch gew. Phosphor u. Kampfer bestehen aus solchen Krist.

Viele Krist. scheiden sich aus wäßr. Lös. mit einem Teil des W. als Verb. von konstanter Zusammensetzung aber unbekannter Konstitution



ab (S. 31), weshalb man die Anzahl der gebundenen Wassermol. besonders schreibt, z. B.  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Solche Verb. heißen Hydrate u. das gebundene, ohne Änderung der Kristallform nicht entfernbare W. Kristallwasser; sie haben andere Eigensch. wie ihre wasserfreien Verb.: z. B. bilden  $\text{CuSO}_4$  farblose, glänzende, kleine Prismen,  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  aber blaue, große, trikline Kristalle.

Ist der Dampfdruck des Kristallw. (also sein Dissoziationsdruck S. 45) größer wie der Druck des Wasserdampfes der Luft, so verwittern die Krist., d. h. sie verlieren beim Liegen an der Luft ganz oder teilweise ihr Kristallw., wobei sie glanzlos u. undurchsichtig werden oder zu kristallin. Pulver zerfallen.

Verwittern heißt aber auch die natürliche chem. Veränderung der Mineralien u. Gesteine durch den Einfluß von Luft u. Wasser.

Ein Teil der Mol. des Kristallw. geht beim Erhitzen auf best. Temp. oder Verwittern oft leichter weg; der zurückbleibende fester gebundene Teil ändert beim Entweichen die physik. Eigensch. des betr. Stoffes stärker u. heißt Halhydrat- oder Konstitutionswasser.

Bei dieser stufenweisen Dissoz. verdampfen die versch. Wassermol. mit sprunghaft abnehmendem Dampfdruck (Dissoz.-Druck S. 45).

Die Wassermenge, welche ein Salz bei gleicher Temp. zu seiner Kristallisation aufnimmt, ist stets gleich groß; bei versch. Temp. können sich viele Salze mit versch. Wassermengen vereinigen u. zeigen dann versch. Kristallformen; z. B. krist. Mangansulfat über  $20^\circ$  als  $\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$  tetragonal, unter  $20^\circ$  als  $\text{MnSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  triklin, unter  $6^\circ$  als  $\text{MnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  monoklin.

Es sind auch Krist. hergestellt worden, die an Stelle von Kristallw. Ammoniak, Benzol, Alkohol usw. enthalten.

### 3. Polymorphe u. isomorphe Stoffe.

Polymorphie (physik. Isomerie, Heteromorphie, von polys viel, morphe Gestalt) heißt das Auftreten eines Stoffes in mehreren festen Formarten, z. B. amorph u. krist. oder in mehreren Kristallformen, die versch. Kristallsystemen angehören; nach der Anzahl der Kristallformen eines Stoffes heißt derselbe dimorph, trimorph usw.; Polymorphie der Elemente betrachtet man als Allotropie (S. 30).

Während chem. isomere Stoffe (S. 30) in allen Formarten ihre spezif. Eigensch. behalten, werden die Eigensch. physik. isomerer (polymorpher) Stoffe gleich, wenn sie die feste Formart ändern; sie liefern also identische Schmelzen, Dämpfe, Lös.

Polymorphe Stoffe zeigen nicht nur Unterschiede in der Kristallgestalt, sondern auch in anderen physik. Eigensch.; sie lassen sich oft ineinander überführen u. zwar kann diese Verwandlung eine gegenseitige sein (Enantiotropie) oder nur eine einseitige (Monotropie).

Ein u. derselbe Stoff kann zuweilen auch in zwei Kristallformen auftreten, die sich nur dadurch unterscheiden, daß sie Enantiotropie zeigen (enantios entgegengesetzt, morphe Gestalt), d. h. sie verhalten sich wie Bild u. Spiegelbild, indem eine oder einige kleinere Flächen bei der einen Form an der rechten, bei der anderen Form an der linken Seite auftreten u. dementspr. drehen sie einen polaris. Lichtstrahl in der einen Form nach rechts, in der anderen Form nach links (s. Stereochemie u. Lichtdrehung).

Isomorphie (isos gleich) heißt das Auftreten versch. Stoffe in der gleichen Kristallform (s. S. 23), z. B. der Verb.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$  in Rhomboëdern; der Isomorphie nahe steht die Morphotropie.



Aus Lös. versch. isomorpher Stoffe krist. diese als Mischkrist. (d. h. als feste Lös., s. S. 73), so daß eine Trennung, bzw. Reindarst., isomorpher Stoffe durch Umkrist. nicht erfolgen kann (s. S. 79); die Röntgenbilder von Mischkrist. lassen diese von einfachen Krist. nicht unterscheiden, so daß Mischkrist. sich hier wie chem. Verb. verhalten.

Isomorph im engeren Sinne heißen auch Elemente, welche, ohne selbst miteinander isomorph zu sein, isomorphe Verb. bilden können; z. B. ist Phosphor regulär, Arsen aber rhombisch, beide werden aber isomorph genannt, da sie isomorphe Verb., z. B.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  u.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , bilden können.

#### 4. Einteilung der Kristalle.

Die Wissenschaft von den Kristallen oder Kristallographie zeigt, daß trotzdem man mehrere tausende versch. Kristallformen kennt, sämtliche auf wenige Klassen zurückführbar sind.

Die rein wissenschaftliche Einteilung aller Kristallformen erfolgt nach den auf Grund ihrer Symmetrieverhältnisse (unter Annahme von Symmetrieebenen, Symmetrieachsen u. einem Symmetriezentrum) konstruierten Raumgittern (S. 59) in 32 Kristallsysteme.

Gewöhnlich führt man die 32 Kristallklassen auf nur 6 Klassen zurück, da sich stets mehrere Klassen durch Annahme von Koordinatenachsen (Kristallachsen) in eine Klasse einreihen lassen; man denkt sich diese Achsen als Linien durch den Mittelpunkt des Kristalles derart gelegt, daß die vorhandenen Flächen um die im Mittelpunkt des Krist. sich schneidenden Linien (Achsenkreuze) symmetrisch liegen.

Je nach Lage der Achsen, deren Länge u. Neigung lassen sich dann alle Kristalle in folgende 6 Systeme einreihen:

1. Reguläres oder tesserales oder isometrisches System: 3 gleichlange Achsen, alle rechtwinkelig zueinander. — (9 Symmetrieebenen).

2. Quadratisches oder tetragonales System: 3 Achsen, davon 2 gleichlang, die dritte (Hauptachse) länger oder kürzer, alle rechtwinkelig zueinander — (5 Symmetrieebenen).

3. Rhombisches oder orthosym. oder orthotrimetr. System: 3 versch. lange Achsen, alle rechtwinkelig zueinander. — (3 Symmetrieebenen).

4. Monoklines oder monosym. oder klinorhombisches System: 3 versch. lange Achsen, davon 2 miteinander schiefe, mit der dritten Achse aber rechte Winkel bilden. — (1 Symmetrieebene).

5. Triklines oder asym. oder klinorhomboidisches System: 3 versch. lange Achsen, welche alle schiefe Winkel miteinander bilden — (Keine Symmetrieebene).

6. Hexagonales System: 4 Achsen, davon 3 gleichlang u. sich unter  $60^\circ$  schneidend, sowie eine vierte längere oder kürzere, senkrecht zur Ebene der 3 anderen. — (7 Symmetrieebenen).

Die Mannigfaltigkeit der Kristallformen wird noch erhöht, daß außer Krist. mit ausgebildeten Formen, den Vollflächnern oder Holoëdern, auch Formen auftreten, bei denen nur die Hälfte, bzw. ein Viertel der Holoëderflächen vorhanden ist u. die dementspr. Halbflächner oder Hemieder, bzw. Viertelflächner oder Tetartoëder heißen; z. B. entsteht so aus dem regulären Oktaëder mit 8 Flächen der Tetraëder mit 4 Flächen, der daher ebenfalls zum regulären System gehört; die zahlreichen hexagonalen Hemiedrien werden oft als trigonales System gesondert betrachtet.

Ferner treten zusammengesetzte Formen oder Kombinationen auf, da-



durch daß versch. Flächen welche zwei oder mehr Formen eines Kristallsystems angehören an ein und demselben Krist. auftreten, so z. B. Kombinationen eines regulären Würfels mit einem regul. Oktaeder.

Besonders verwickelte Formen haben die Zwillingskrist., die aber einfach dadurch zustande kommen, daß in ihnen zwei Hälften eines Kristalls gegeneinander um  $180^\circ$  gedreht auftreten.

Gase, Flüss., amorphe Stoffe u. Krist. des regulären Systems zeigen einfache Lichtbrechung, während Krist. aller anderen Systeme außerdem noch doppelte Lichtbrechung zeigen, d. h. ein durch sie gehender Lichtstrahl ist nach seinem Austritt in zwei versch. stark gebrochene Lichtstrahlen zerlegt, welche dabei zugleich senkrecht zueinander polarisiert werden.

Die Krist. des quadratischen u. hexagonalen Systems heißen opt. einachs. Krist., weil es in ihnen neben der Richtung mit doppelter Lichtbrechung noch eine best. Richtung gibt, in welcher der hindurchgehende Lichtstrahl nur einfach gebrochen wird; die Krist. des rhombischen, monoklinen u. triklinen Systems heißen opt. zweiachsige Krist., weil es in ihnen neben der Richtung mit doppelter Lichtbrechung noch zwei best. Richtungen gibt, in denen der durchgehende Lichtstrahl nur einfach gebrochen wird.

Hierdurch ist es möglich, auf die Zugehörigkeit von Krist. zu best. Kristallsystemen, sowie auf das Auftreten eines Stoffes in Kristallform zu schließen, wo diese direkt nicht erkennbar ist (z. B. in Bruchstücken, s. unten 5).

Die bei der Betrachtung von aus Krist. geschliffenen Platten im polaris. Lichte auftretenden gefärbten versch. ringförm. Figuren gestatten die Erkennung von opt. ein- u. zweiachsigen Krist. u. auch die drei Kristallsysteme der letzteren lassen sich dabei unterscheiden.

### 5. Röntgenstrahlenbilder der Kristallstruktur u. der Atome.

Gegen die Natur der Röntgenstrahlen als Ätherwellen sprach u. a. die Unmöglichkeit, mit ihnen Beugungserscheinungen zu erhalten, was aber darauf beruhen konnte, daß die Zwischenräume der durch Menschenhände herstellbaren Gitter für die Beugung von äußerst kurzwelligen Strahlen zu weitmaschig waren (s. Spektralanalyse).

Die Kristallographie nahm längst an, daß in Krist., im Gegensatz zu amorphen Stoffen, eine regelmäßige Anordnung ihrer Bausteine vorhanden sein müsse u. drückte diese Lagerung der Bausteine in sog. Raumgittern aus, welche dadurch entstehen, daß die Bausteine in sich schneidenden parallelen Ebenen (Netzebenen) angeordnet werden, die in ihrer schließlichen Begrenzung die Kristallform liefern; Fig. 2 zeigt das Raumgitter des als Würfel krist. Kochsalzes, in dem drei senkrechte Netzebenen von vorn nach hinten, sowie von links nach rechts u. ferner vier wagrechte Netzebenen angegeben sind.

In solchen Raumgittern müßten die Bausteine (Mol. oder Atome) der Krist. so eng aneinander liegen, daß die Räume zwischen deren Netzebenen genügten, um auch äußerst kurzwellige Strahlen zu beugen, während sie langwellige Strahlen nicht durchlassen, also mit dem Ultramikroskop nichts wahrnehmen lassen.

Der Versuch mit Röntgenstrahlen bestätigte diese Annahme, woraus sich nicht nur ergab, daß Röntgenstrahlen sehr kurze Ätherwellen sind, sondern auch, daß in den Kristallen vorhandene Mol. oder Atome diese Beugung bewirken, also dadurch indirekt sichtbar werden.

#### a. Erforschung der Kristallstruktur usw. nach Laue.

Läßt man parallele Röntgenstrahlen durch einen feinen Bleispalt in ein dünnes Kristallplättchen u. dann auf eine photogr. Platte fallen, so



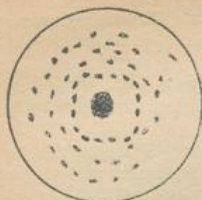


Fig. 1.

erhält man in der Mitte dieser Platte einen größeren dunklen Punkt des Hauptstrahls u. rings um diesen Beugungs- u. Interferenzbilder der anderen Strahlen als sym. angeordnete kleinere Punkte (Figur 1).

Auch die verwickelte Bragg'sche Methode, welche mit von der Kristallfläche reflektierten, monochromatischen Röntgenstrahlen, d. h. solchen gleicher Wellenlänge, arbeitet, findet in best. Fällen Anw.

Die Symmetrieverhältnisse der erhaltenen Punktbilder gestatten durch verwickelte Berechnung die Ableitung des jedem Kristall zukommenden Raumgitters u. dieses stimmt mit dem für den betr. Kristall theoretisch ent-



Fig. 2.

worfenen kristallographischen Raumgitter vollkommen überein; die kleinen Punkte der Raumgitter entsprechen aber nicht, wie chem. u. physik. Anschauungen erwarten ließen, den Mol., sondern den Atomen; Fig. 2 ist das aus dem Laue-diagramm (Fig. 1) abgeleitete Raumgitter des Kochsalzes, NaCl, in dem dessen versch. Atome als Punkte u. Kreise angegeben sind.

Daß die Punktsysteme den Atomen u. nicht den Mol. entsprechen, ergibt sich u. a. aus folgendem: Vergleicht man das aus der Röntgenphotographie einer Verb. abgeleitete Raumgitter mit dem der sie bildenden Elemente, so enthält ersteres die ineinandergeschobenen Raumgitter der betr. Elemente; z. B. enthält das Raumgitter des Kochsalzes NaCl (Fig. 2), die beiden Raumgitter des Natriums (als Punktgitter) u. des Chlors (als Kreisgitter); ferner haben in den Raumgittern von Verb. die versch. Atome derselben ein versch. Zerstreungsvermögen.

Die aus den Röntgenbildern abgeleiteten Raumgitter zeigen aber auch, daß in Krist. keine Gliederung des Stoffs in der Mol. vorhanden ist, bzw. daß die Atome der Einzelmol. durch Zusammentreten in best. gegenseitiger Anordnung große Molekelkomplexe bilden, so daß die von den Röntgenbildern abgeleiteten Raumgitter nur einen äußerst kleinen Teil der Anordnung der Atome in der Mol. veranschaulichen; betrachtet man z. B. das entspr. der Kristallgestalt des Kochsalzes (NaCl) würfelförmig angenommene Raumgitter (Figur 2), so sieht man, daß jedes Natriumatom (als Punkt gezeichnet) nach den drei Raumdimensionen von zusammen sechs Chloratomen (als Ringe gezeichnet) umgeben ist u. ebenso jedes Chloratom von sechs Natriumatomen, so daß die Kristallstruktur auch von der gegenseitigen Lage der Atome bedingt ist.

#### b. Erforschung der Kristallstruktur usw. nach Debye u. Scherer.

Diese Methode bedeutet eine Erweiterung der Laueschen, da sie nicht wie diese wohl ausgebildete Krist. erfordert, sondern nur kristallin. Pulver, in welcher Form sich die meisten chem. Verb. leicht erhalten lassen u. weil sie auch die Untersuchung flüss. Stoffe gestattet; sie wird auch Aufschluß geben über die Konstit. solcher anorg. Verb., bei denen die Valenztheorie usw. versagt, z. B. bei den Carbiden, Siliziden, Phosphiden, Nitriden.

Röntgenstrahlen werden nur wahrnehmbar von Kristallebenen reflektiert, wenn sie unter ganz best. Winkeln deren Netzebenen treffen; läßt man nun Röntgenstrahlen auf ein Kristallpulver fallen, so werden sie unter den zahlreichen Kristallteilchen immer solche finden, welche sich in der zur Reflexion geeigneten Lage befinden; das zu untersuchende Pulver befindet sich, zu einem



dünnen Stäbchen gepreßt, in der Achse eines innen mit einem fotogr. Film überzogenen, kleinen Hohlzylinders, in den durch ein Aluminiumplättchen ein Röntgenstrahlenbündel auf den betr. Stoff geleitet wird.

Da die Reflexionen rings um jeden eintretenden Strahl stattfinden, so bilden die reflektierten Strahlen versch. weite Kegelmäntel, deren Spitze in der vom Hauptstrahl getroffenen Stelle des Kristalls liegt, so daß die Kegelmäntel den fotogr. Film schneiden und dieser dann die Schnitte als schwarze Kurven zeigt, die mit der Entfernung vom Hauptstrahl immer gestreckter werden (s. Figur 3); aus den Kurven des ausgebreiteten Films kann dann das entspr. Raumgitter durch eine besondere zahlentheoretische Methode abgeleitet werden.

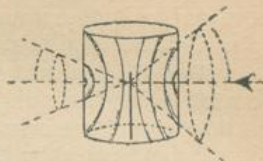


Fig. 3.

In best. flüss. Verb. läßt sich die Anordnung der Atome nachweisen, wenn man statt des Stäbchens aus Kristallpulver einen dünnen zylindrischen Strahl der Flüss. durchleuchtet; daß in der Flüss. die Atome durcheinanderwirbeln, stört bei der Bildaufnahme nicht, denn jedes Atom kommt nur in dem Moment zur Aufnahme, in dem es sich in der richtigen Lage zum Röntgenstrahl befindet; die schwarzen Kegelschnitte einer Benzol Aufnahme ergeben bei der Berechnung ein Bild, in welchem die C-Atome wie im Graphit angeordnet sind (s. Figur 5 u. 6), beweisen also die Existenz des Benzolrings.

Bei Untersuchung amorpher u. kolloider anorg. Stoffe nach dieser Methode ergab sich, daß sie die regelmäßige Atomanordnung der Krist. haben, also in Wirklichkeit feinkrist. sind; nur die typischen org. Kolloide (Eiweiß, Zellulose, Stärke usw.), ferner die Gläser u. best. anorg. Kolloide, wie Zinn- u. Kieselsäure, zeigten sich wirklich amorph, da sie regellos gelagerte Einzelmol. zeigen; auch in den Krist. org. Verb. scheinen die der Molekel-formel entspr. Einzelmol. fortzubestehen, außer bei den org. Elektrolyten welche die Kristallstruktur der anorg. Elektrolyte besitzen.

Im Diamantraumgitter (Figur 4) ist jedes C-Atom räumlich sym.

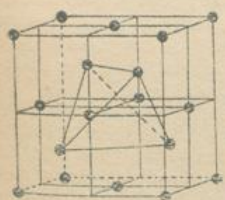


Fig. 4.

Raumgitter des Diamants.

von vier anderen C-Atomen umgeben; es hat wie in Fig. 4 durch Verbindungsstriche hervorgehoben, eine tetraedrische Struktur, die derjenigen Struktur entspricht, welche man für solche org. Verb. annimmt, wo das C-Atom die Mitte eines Tetraeders bildete, an dessen 4 Ecken sich Atome od.

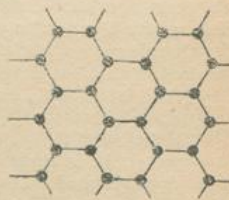


Fig. 5.

Raumgitter des Graphits mit einer Netzebene.

Radikale befinden (s. Stereochemie); es müssen also die Kräfte, welche in Diamantkristall die C-Atome zusammenhalten, identisch sein mit den Valenzkräften, welche in den Mol. org. Verb. die C-Atome zusammenhalten.

Im Graphitraumgitter (Fig. 5) bilden die C-Atome übereinandergeschichtete parallele Ebenen (Fig. 6), deren Verb. von der vierten noch freien Valenz der C-Atome bewirkt wird; diese senkrecht zur Ebene nach oben oder unten wirkende vierte Valenz ist schwächer wie die drei Valenzen in der Ringebene (Fig. 6), da die einzelnen Ebenen relativ weit voneinander entfernt sind.

Dieses abweichende Verhalten der vierten Valenz der C-Atome klärt die Konst. des Benzolrings auf, bei welchem die Unterbringung der vierten Valenz der C-Atome versch. Theorien veranlaßt, welche alle nichtbefriedigten



Fig. 6. Raumgitter des Graphits mit 2 verkettenen Netzebenen.



### *Eigenschaften der flüssigen Formart.*

Bei gew. Temp. flüss. Stoffe sind wie Gase isotrop u. ihre Gestalt hängt von der des Aufbewahrungsgefäßes ab; alle werden durch Abkühlen fest, aber nicht alle sind beim Erhitzen unzersetzt flüchtig.

Der Siedepunkt eines flüss. Stoffes ist umso niedriger, je geringer der äußere Druck ist; daher kann man viele Stoffe, welche sich beim Sieden zersetzen, unter vermindertem Luftdruck unzersetzt verdampfen (destillieren, S. 46); der Dampfdruck (S. 63) eines flüss. Stoffes ist um so größer, je niedriger sein Siedepunkt ist. Assoziation flüss. Stoffe s. S. 70.

Das Volum flüss. Stoffe ist durch Druck u. Temp. zwar nur in geringem Grade veränderlich, aber trotzdem lassen sich auch auf flüss. Stoffe die Betrachtungen der kinet. Gastheorie sowie die Gleichung von van der Waals anwenden (S. 67); in flüss. Stoffen gelöste andere Stoffe erniedrigen unter best. Bedingungen (S. 71) den Gefrierpunkt u. erhöhen den Siedepunkt (Erk. von Verunreinigungen u. Anw. zur Best. des Mol. Gew. von in Flüss. gelösten anderen Stoffen (S. 18, d).

Spezif. Gew. von Flüss. s. S. 91, Dest. von Flüss. S. 46.

Lichtstreuung fester u. flüss. Stoffe s. S. 95.

Die spez. Wärme von Flüss. ist mit der Temp. veränderlich u. nimmt im allgemeinen mit derselben zu, nur beim Quecksilber ab; beim Wasser ist die Zunahme sehr gering; dasselbe besitzt auch, nach dem Wasserstoffgas, die größte spezif. Wärme unter allen bekannten Stoffen.

Lichtdrehung u. Lichtbrechung flüss. Stoffe s. S. 92 u. S. 93.

### 1. Oberflächenspannung.

Während Gase ihr Volum zu vergrößern suchen, streben Flüss. danach, ihr Volum zu verkleinern; im Innern einer Flüss. befindet sich jede Mol. nach allen Seiten hin unter den gleichen Einflüssen u. kann sich daher bewegen, als wenn überhaupt keine Kräfte auf dasselbe einwirkten; gelangt jedoch eine Mol. an die Oberfläche einer Flüss., so wird sie nach innen gezogen, da sie an der Oberfläche nur auf der Seite der Flüss. von anderen Mol. umgeben ist, die sie anziehen; einer Bewegung der Mol. aus der Flüss. hinaus, d. h. dem Verdampfen einer Flüss., setzen sich also erhebliche Kräfte entgegen.

Jede Flüss. strebt infolge des nach innen wirkenden Zuges danach, ihre Oberfläche möglichst zu verkleinern, weshalb sie der Wirkung der Schwere entzogen (z. B. in einer anderen mit ihr nicht mischbaren Flüss. vom gleichen spez. Gew. suspendiert) stets Kugelgestalt annimmt; die Kraft, welche die Verkleinerung der Oberfläche einer Flüss. zu bewirken sucht, heißt Oberflächenspannung.

Dieselbe ist abhängig von der Temp. u. chem. Natur der Flüss. u. unabhängig von der Größe u. Gestalt der Oberfläche u. läßt sich am einfachsten mit Hilfe der Kapillaritätserscheinung bestimmen, welche mit flüss. Verb., bzw. Lös. fester Verb., in sehr engen Glasröhren (sog. Kapillarröhren) von best. inneren Durchmesser eintreten.

Aus dem Prinzip, daß Flüss. stets die kleinste Oberfläche zu bilden suchen, lassen sich theoretisch die Kapillaritätserscheinungen ableiten u. läßt sich beweisen, daß die für jede best. Flüss. vorhandene Konstante der Oberflächenspannung auch der Kapillaritätskonstante derselben entspricht; man kann daher die Oberflächenspannung mit Hilfe der Höhe bestimmen, zu welcher eine flüss. Verb., bzw. Lös. einer festen Verb., in sehr enger Glasröhre (sog. Kapillarröhre) von best. inneren Durchmesser ansteigt.

Die Kapillaranalyse, zur Erk. best. kolloider Farbstoffe dienend, beruht auf der versch. Steighöhe des Dispersionsmittels (s. S. 68) in den Kapillarräumen zwischen den einzelnen Fasern eines Filtrierpapierstreifens,



Oberflächenspannung kolloider Stoffe s. kolloide Lös. S. 85.  
Oberflächenenergie flüss. Stoffe s. S. 91

## 2. Innere Reibung.

Je nach der Größe derselben sind Flüss. mehr oder minder leicht tropfbar oder zähe oder starr amorph; fließt eine Flüss. aus einem Gefäß durch eine enge, runde Röhre aus, so wird die Ausflußgeschwindigkeit durch die Reibung der Flüss. an der Röhrenwand (äußere Reibung) u. durch die Reibung der Molekelschichten der Flüss. unter sich (innere Reibung) bedingt.

Je leichter beweglich eine Flüss. ist, desto geringer ist ihre innere Reibung (Zähigkeit oder Viskosität); der Grad desselben ist von technischer Bedeutung (z. B. für Schmieröle) u. wird durch dem in besonderen Apparaten (Viskosimetern) feststellbaren Reibungskoeffizienten ausgedrückt.

## Eigenschaften der gasförmigen Formart.

Gase sind isotrop (S. 55) u. ohne selbständige Gestalt, d. h. sie füllen jeden ihnen gebotenen Raum aus (Expansivkraft der Gase, S. 53).

Infolge der großen Entfernung ihrer Mol. voneinander u. der geringen Kohäsion derselben folgen Gase einfacheren Gesetzen wie feste u. flüss. Stoffe, welche bereits S. 16 betrachtet wurden.

Dieses Verhalten erklärt die kinetische Theorie der Gase (kinematische Bewegung): Die Mol. der Gase durchheilen geradlinig den Raum, bis sie sich gegenseitig oder andere Widerstände treffen, worauf sie geradlinig nach anderen Richtungen weiter fliegen; sie zerstreuen sich also, wenn sie nicht durch undurchdringliche Wände zusammengehalten werden; im letzteren Fall üben sie einen Druck auf die Wände aus, der Gasdruck, Dampfdruck, (Gastension, Spannkraft der Gase) heißt.

Je größer die Zahl der Mol. in einem Volum u. je größer ihre Geschwindigkeit, um so größer ist der vom Gase ausgeübte Druck; preßt man daher ein Gas auf die Hälfte seines Volums zusammen, so wird bei unveränderter Temp. die Anzahl der Mol. verdoppelt u. ebenso die Anzahl der Stöße derselben gegen die Gefäßwände, d. h. der Druck des Gases ist der Konz. desselben direkt oder seinem Volum umgekehrt proportional, wodurch die kinet. Gastheorie das Boyle-Mariottesche Gesetz erklärt (S. 15).

Das Auffangen der Gase erfolgt je nach deren Löslichkeit über kaltem oder heißem W., Salzlös. oder Quecksilber, bei Gasen, die viel schwerer oder leichter als Luft sind, auch direkt durch Luftverdrängung.

Durch Mitverdunstung von W. enthalten aus wäss. Flüss. entwickelte oder über W. aufgefangene Gase stets Wasserdampf; um sie davon zu befreien, leitet man sie durch Stoffe, die den Wasserdampf binden (Calciumoxyd, Calciumchlorid, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd).

Dämpfe heißt man solche Gase, welche sich schon durch Abkühlen auf die gew. Lufttemp. verdichten.

Dampf ist ein Gas bei jeder Temp. unterhalb seiner kritischen Temp. (S. 64), d. h. Dampf kann durch Druckerhöhung allein verflüssigt werden; was populär Dampf heißt, ist ein Gemenge von Dampf mit Tröpfchen der beim Übergang in die Dampfform mitgerissenen Flüss.

Gesättigter Dampf heißt solcher, der bei best. Druck u. best. Temp. keine weiteren Dämpfe aus der ihn bildenden Flüss. aufnehmen kann, also durch geringste Druckerhöhung verflüssigt wird.

Ein Dampf ist stets gesättigt, wenn er mit der ihn bildenden Flüss. in einem Raum vorhanden ist; er folgt nicht den Gasgesetzen (S. 16).

t hängt  
en fest,

geringer  
Sieden  
illieren,  
ößer, je

nur in  
flüss.  
ng von  
Stoffe  
rhöhen  
es Mol.

lich u.  
Wasser  
offgas,

93.

anach,  
l. nach  
wegen,  
ch eine  
sie an  
ist, die  
n Ver-

a, ihre  
schwere  
eichen  
ie die  
ucht,

unab-  
chsten  
Verb.,  
n best.

achen,  
ch be-  
Ober-  
ent-  
be-  
sehr  
steigt.  
nend,  
pillar-



Sein Druck heißt Dampfdruck oder Dampftension (s. oben) u. wächst in größerem Maße als seine Temp.; z. B. beträgt der Druck des ges. Wasserdampfes bei  $-10^{\circ}$  2,1 mm, bei  $0^{\circ}$  4,6 mm, bei  $20^{\circ}$  17,4 mm, bei  $100^{\circ}$  1 Atm., bei  $180,3^{\circ}$  10,0 Atm., bei  $365^{\circ}$  200 Atm.

Ungesättigter Dampf heißt solcher, der bei best. Temp. u. best. Druck noch Dämpfe der ihn bildenden Flüss. aufnehmen kann; er kann also nur bei Abwesenheit der betr. Flüss. bestehen; er folgt nach dem Grade seiner Sättigung mehr oder minder den Gasgesetzen (S. 16).

Metaldämpfe haben keine metallischen Eigensch. mehr u. sind unter sich u. mit anderen Gasen mischbar.

Eigensch. d. Gasgemische s. S. 78, Diffusion s. S. 69. Dissoz. s. S. 44.

Lichtdrehung. Gase von Flüss., welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen, besitzen diese Eigenschaft gleichfalls (s. S. 93).

Lichtbrechung. Gase verhalten sich wie Flüss. (S. 92).

Lichtzerstreuung. Glühende nichtkomprimierte Gase u. Dämpfe senden im Gegensatz zu glühenden festen u. flüss. Stoffen, nur Lichtstrahlen von ganz best. Brechbarkeit aus (s. Spektralanalyse, S. 95).

### 1. Spezif. Gewicht der Gase.

Als Einheit zur Best. des spezif. Gew. der Gase diente früher Luft = 1, dann Wasserstoff = 1, jetzt aber, wie zur Best. des Mol. Gew., Sauerstoff = 32, wodurch man erzielt, daß spezif. Gew. u. Mol. Gew. eines Gases gleiche Größen sind (Methoden d. Best. s. S. 16, b).

Dieses spezif. Gewicht ist also nach dem Einheitsgas verschieden groß; z. B. hat Chlorwasserstoff das spezif. Gew. 1,26 in Bezug auf Luft, 18,2 in Bezug auf Wasserstoff u. 36,4 in Bezug auf Sauerstoff u. wird, wenn auf Luft oder Wasserstoff = 1 bezogen, auch Dampfdichte oder Gasdichte genannt, trotzdem bei Gasen die Begriffe spezif. Gew. (Volumgew.) u. Dichte verschieden sind.

Das spezif. Gew. der Gase ist eine Verhältniszahl zwischen versch. Gasen, während sich die Dichte der Gase, wie aller anderen Stoffe, auf W. als Einheit bezieht, wobei man, wegen des geringen Gew. der Gase nicht die Gew. von cem sondern von Litern vergleicht.

Litergewicht u. Grammvolum (spezif. Volum) eines Gases S. 26.

Das Molekelvolum eines Gases, d. h. das Volum, welches die Grammolekel desselben einnimmt (S. 26), ist bei allen gasförmigen Stoffen, entspr. dem Avogadro'schen Gesetz (S. 16) gleichgroß u. beträgt 22 400 ccm.

### 2. Verflüssigung u. Erstarrung der Gase.

Durch Abkühlen auf eine best. Temp., welche oft viele Grade unter dem Nullpunkt liegen muß (s. Tabelle), werden alle Gase kondensiert, d. h. verflüssigt bzw. fest. (Überschreitungerscheinungen s. S. 53.)

Durch Druckerhöhung allein werden Gase nur verflüssigt, wenn sie zugleich etwas unter eine best. Temp., die für jedes Gas eine andere ist, abgekühlt werden; diese best. Temp. heißt kritische Temp., der Dampfdruck des Gases bei der krit. Temp. heißt kritischer Druck.

Z. B. wird Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ) über  $32^{\circ}$  durch den größten Druck nicht mehr verflüssigt, bei  $32^{\circ}$  braucht es dazu einen Druck von 77 Atm., bei  $0^{\circ}$  von 34 Atm., bei  $-40^{\circ}$  von 10 Atm. usw., d. h. Gase brauchen zu ihrer Verflüssigung unterhalb der krit. Temp. einen mit abnehmender Temp. immer mehr abnehmenden Druck.



	Kritische Temp.	Kritischer Druck	Siedepunkt	Erstarrungspunkt
Helium	- 260°	3 Atm.	- 260°	—
Wasserstoff	- 240°	20 "	- 252°	- 258°
Stickstoff	- 146°	35 "	- 196°	- 214°
Luft	- 140°	39 "	- 193°	—
Kohlenoxyd	- 140°	35 "	- 190°	- 211°
Argon	- 121°	53 "	- 187°	- 190°
Sauerstoff	- 119°	50 "	- 183°	- 218°
Methan	- 95°	50 "	- 164°	- 186°
Stickoxyd	- 94°	71 "	- 153°	- 167°
Äthylen	+ 10°	52 "	- 105°	- 122°
Kohlendioxyd	+ 32°	74 "	- 78°	- 57°
Stickoxydul	+ 35°	75 "	- 87°	- 102°
Äthan	+ 35°	46 "	- 93°	- 172°
Chlorwasserstoff	+ 52°	82 "	- 84°	- 112°
Schwefelwasserstoff	+ 100°	90 "	- 62°	- 83°
Ammoniak	+ 130°	113 "	- 34°	- 75°
Chlor	+ 146°	93 "	- 34°	- 102°
Wasser	+ 365°	200 "	+ 100°	0°

Beim krit. Druck u. der krit. Temp. ist keine Unterscheidung des flüssigen vom gasförmigen Stoff möglich (Nebelbild.) u. beide besitzen die gleiche Dichte; das Volum von 1 g dieses Gemenges heißt krit. Volum.

Die Verflüssigung schwer verdichtbarer Gase geschieht mit dem Lindschen Gegenstromapparat, der die zunehmende, starke Abkühlung nutzbar macht, welche beim oftmals wiederholten, teilweisen Ausdehnen eines komprimierten Gases erfolgt; läßt man nämlich die sich ausdehnenden Gase aus einem Sammelgefäß in einem Rohr aufwärts strömen, das von einem zweiten Rohr umhüllt ist, in welchem die emporgestiegenen u. dann noch weiter komprimierten Gase wieder abwärts in das Sammelgefäß fließen, dann aus diesem tretend sich wieder ausdehnen usw., so werden die betr. Gase schließlich bis zur Verflüss. abgekühlt.

Läßt man verflüssigte Gase durch Aufheben des Druckes, unter dem sie stehen, rasch verdampfen, so entzieht das entweichende Gas seiner Umgebung die ganze Wärmemenge, welche es bei seiner Verdichtung abgeben mußte (Verdunstungskälte); infolgedessen findet eine solche Abkühlung des übrig bleibenden verflüssigten Gases statt, daß dasselbe meistens kristallinisch erstarrt (Darst. der Gase in fester Formart). Viele Gase kommen flüssig oder, wenn ihre krit. Temp. von der Lufttemp. erreicht werden kann, auf das 100- bis 200fache ihres Volums zusammengepreßt in eisernen Zylindern in den Handel; Gase, welche Metalle angreifen, tun dies im wasserfreien, flüss. Zustande nicht.

Während die spezif. Wärme flüss. u. fester Stoffe von den äußeren Umständen wenig beeinflußt wird, ist dieselbe bei gasförmigen Stoffen, je nach den Bedingungen, unter denen erwärmt wird, verschieden.

Läßt man ein Gas bei der Erwärmung sich frei ausdehnen, d. h. steht dasselbe unter dem konstanten Druck der Atm., so ist eine nahezu halbmal größere Wärmezufuhr für die Erreichung einer gleichen Temp. nötig, als wenn man das Gas bei konstantem Volum erwärmt.



Andererseits zeigt sich, daß ein Gas seine Temp. von selbst ändert, wenn dasselbe einer Druckänderung unterworfen wird; beim Zusammenpressen erwärmt sich ein Gas, beim Ausströmenlassen, d. h. beim Verdünnen, eines zusammengepreßten Gases sinkt dessen Temp.

Die spezif. Wärme der Gase bezieht sich auf das Grammvolum, die Molekelwärme bezieht sich auf das Molekelvolum (S. 64); die spezif. Wärme bei konst. Volum bezeichnet man als  $c_v$ , die bei konst. Druck als  $c_p$ , die auf das Molekelvolum unter den betr. Umständen bezogenen spezif. Wärmen als  $m c_v$  oder  $C_v$  u.  $m c_p$  oder  $C_p$ ; Anw. d. Molekelwärme zur Best. d. Anzahl d. Atome in der Mol. e. iner Elements s. S. 24.

### 3. Volumverhältnisse der Gase.

Da die gegenseitige Anziehung der Mol. bei Gasen fast aufgehoben ist, so befolgen dieselben bei chem. u. physik. Veränderungen einfachere Gesetze als feste oder flüss. Stoffe, wie dies die S. 16 betrachteten Gesetze von Boyle-Mariotte u. Gay-Lussac für Druck u. Temp. zeigen. Beide Gesetze lassen sich in die Formel  $p \cdot v = R \cdot T$  zusammenziehen, welche Zustandsgleichung der Gase heißt u. besagt:

Das Produkt aus Druck ( $p$ ) u. Volum ( $v$ ) ist für alle Gase dem Produkt aus absol. Temp. ( $T$ ) u. einer Konstante ( $R$ ) proportional.

Diese Konstante  $R$  heißt Gaskonstante wechselt mit den angewandten Maßeinheit u. der Natur der Gase, berechnet man sie aber auf Grammol. so ergibt sich für alle Gase, unabhängig von deren chem. Natur,  $R = 82,1$ , d. h. die Grammol. aller Gase nehmen bei 1 Atm. Druck u. der absol. Temp. 1 (entspr.  $-273^\circ$ ) den Raum von 82,1 cem ein (s. Raumeinnahme aller Gase bei  $0^\circ$  u. 1 Atm. Druck S. 16).

Das Boyle-Mariottesche u. Gay-Lussacsche-Gesetz u. dementspr. die diese Gesetze ausdrückende Gaszustandsgleichung gelten genau nur für ideale Gase, d. h. für Gase, deren Druck- u. Temperaturgröße weit von ihrem Verflüssigungspunkt entfernt ist, die also gewissermaßen sehr verdünnt sind.

In der Nähe des Kondensationspunktes sind alle Gase, außer Wasserstoff u. Helium, viel stärker zusammendrückbar, üben dann auf die Gefäßwand ihrerseits einen viel schwächeren Druck aus, während sie bei mittleren Drucken weniger zusammendrückbar sind, also auf die Gefäßwand einen stärkeren Druck ausüben, als nach dem Boyleschen Gesetz der Fall sein sollte.

Nach dem Gesetz von Gay-Lussac-Dalton muß Druck u. Volum eines Gases bei  $-273 = 1 - \frac{273}{273} = 0$  sein; falls bei so niedriger Temp. die Gasgesetze streng gültig wären, so müßte dann jede molekulare Bewegung u. somit jede Wärmebewegung aufgehoben u. das Volum eines jeden Gases = 0 sein; die durch Vergasen von flüss. Helium erreichte niedrigste Temp. beträgt  $-271,5^\circ$  u. alle Gase, außer Helium, sind bei dieser Temp. bereits fest.

Bei allen Stoffen gelangt man bei dem Bestreben, ihnen immer mehr Wärme zu entziehen, schließlich in ein Temperaturgebiet, wo dies nicht mehr gelingt (Prinzip der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts, Nernsts Wärmetheorem oder dritter Hauptsatz der mechan. Wärmetheorie).

Die Temp.  $-273^\circ$  heißt absoluter Nullpunkt u. die von ihm aus gerechneten Temp. absolute Temp. (also  $0^\circ$  Cels. =  $+273^\circ$  abs. Temp.).



Gase werden bei chem. Arbeiten nicht gewogen, sondern, da es bequemer ist, gemessen u. aus dem Volum ihr Gew. berechnet. Da das Volum der Gase abhängig ist von dem Luftdrucke u. der Temp. (S. 16), sowie von dem in ihnen enthaltenen Wasserdampfe (S. 78), so muß man jedes gemessene Gasvolum ( $V$ ) auf das Normalvolum ( $V_0$ ) berechnen, als welches das Volum des trockenen Gases bei  $0^\circ$  u. 760 mm Barometerstand angenommen wird, u. alle auf Gasvolum gemachten Angaben beziehen sich, wenn nichts bemerkt ist, auf das Normalvolum.

Das berechnete Normalvolum ist oft nur eine theoretische Annahme, da viele Stoffe schon bei  $0^\circ$  nicht mehr als Gase existieren können.

Da die Entfernung des Wasserdampfes umständlich ist, so bringt man zu dem Gase etwas W., um es mit Wasserdampf zu sättigen u. zieht vom beobachteten Gasdruck in Millimetern ( $B$ ) die Millimeter ab, welche der Spannkraft des Wasserdampfes ( $W$ ) bei der betr. Temp. entsprechen.

Die Berechnung des Normalvolums geschieht durch folgende Formel:  

$$V_0 = \frac{V(B - W)}{760(1 + 0,003665t)}$$
 wobei 0,003665 der Ausdehnungskoeffizient der Gase (S. 16),  $t$  die beobachtete Temp.,  $B$  der beobachtete Druck (Barometerstand) in Millimetern ist.

Molekel-, Atom- u. Grammvolum gasförmiger Stoffe s. S. 91.

#### 4. Zustandsgleichung von van der Waals.

Die Gleichung erklärt das abweichende Verhalten der Gase von den Gasgesetzen, auf Grund der kinetischen Gastheorie; sie zeigt, daß bei starker Vergrößerung des Druckes das Volum der Mol. selbst, das sonst, wegen deren geringen Dimensionen u. großen Entfernungen der Mol. voneinander, nicht berücksichtigt zu werden braucht, in Betracht zu ziehen ist u. daß der zunehmende Druck nur den Raum zwischen den Mol. verkleinert; ferner daß bei der durch Druck erfolgenden Annäherung der Mol. diese jetzt eine stärkere Anziehung aufeinander ausüben, welche wie ein von außen wirkender Druck auftritt u. dementspr. den äußeren Druck vermehrt.

Die auf Grund dieser Anschauungen aufgestellte Zustandsgleichung von van der Waals gestattet das Volum der Gase auf das der idealen Gase zu reduzieren u. ermöglicht, wenn ihre beiden Konstanten für irgend einen gasförmigen oder flüssigen Stoff durch Versuche einmal bestimmt sind, das krit. Volum, die krit. Temp. u. den krit. Druck des betr. Stoffes zu berechnen.

Auch auf flüss. Stoffe u. auf Lös. läßt sich die van der Waalsche Gleichung ausdehnen; dieselbe wird für alle gasförmigen u. flüss. Stoffe gleich, wenn man deren Volum, Druck u. Temp. als Bruchteile ihrer krit. Werte ausdrückt (Theorie der übereinstimmenden Zustände).

Nennt man den Eigenraum, welchen Mol. einnehmen,  $b$ , so ist der Zwischenraum  $v - b$  u. statt der Gasgleichung  $p v = R T$  erhält man die Gleichung  $p(v - b) = R T$ .

Die gegenseitige Anziehung der Mol. ist dem Quadrate des Volums umgekehrt proportional; ist  $a$  die Größe der Anziehung, wenn das Gas die Volumeneinheit einnimmt, so ist die dem Außendruck  $p$  zuzuhäufigende Vermehrung  $a/v^2$ ; die das Verhalten eines Gases unter allen Bedingungen wiedergebende von der Waals'schen Gleichung ist demnach  $(p + a/v^2)(v - b) = R T$ .

#### Eigenschaften der wahren Lösungen.

Wahre oder molekulare Lös. (Lös. im weiteren Sinne, physik. Lösungen, physik. Gemenge) nennt man feste, flüssige oder gasförmige physik. vollkommen gleichteilige (homogene), u. daher klare u. durchsichtige Mischungen versch. Stoffe; in diesen Lös. sind die gelösten Stoffe als freie Mol. oder Molekelaggregate vorhanden.

Von chem. Verb. unterscheiden sie sich dadurch, daß ihre Zusammensetzung nach beliebigen Gewichtsverhältnissen erfolgen kann, wes-

wenn  
pressen  
eines

am, die  
Wärme  
die auf  
men als  
zahl d.

gehoben  
fachere  
etze von  
Gesetze  
stands-

Produkt

wandten  
rammol.  
= 82,1.  
Temp. 1  
der Gase

setz u.  
stands-  
r Gase,  
erflüssi-  
hr ver-

Wasserstoff  
die Gefäß-  
d sie bei  
auf die  
Boyleschen

lum eines  
Temp. die  
Wegung u.  
Gases = 0  
Temp. be-  
reits fest-  
mer mehr  
nicht mehr  
lpunkts,  
mechan.

on ihm aus  
s. Temp.)



halb sie auch „Verb. nach veränderlichen Verhältnissen“ heißen; bei ihnen sind die Bestandteile gleichmäßig miteinander vermengt, weshalb sie aus verschiedenartigen, gleichmäßig miteinander vermengten Mol. bestehen, während chem. Verb. nur aus gleichartigen Mol. bestehen.

Von mechanischen (ungleichteiligen oder heterogenen) Gemengen unterscheiden sich wahre Lös. dadurch, daß sie sich nicht mechanisch in ihre Bestandteile zerlegen lassen (s. S. 2), u. daß letztere weder durch das Auge noch durch das Ultramikroskop wahrnehmbar u. unterscheidbar sind, von kolloiden Lös. (Pseudolös.) unterscheiden sie sich dadurch, daß in diesen die scheinbar gelösten Stoffe durch das Ultramikroskop wahrnehmbar sind, von chem. Verb. dadurch, daß ihre Bild. innerhalb gewisser Grenzen nach beliebigen Gewichtsverhältnissen erfolgen kann, u. daß sie sich auf physik. Wege mehr oder minder in ihre Bestandteile zerlegen lassen (s. S. 78).

Die Kenntnis des Verhaltens der Lös. ist von großer Bedeutung, da die Mehrzahl chem. Reaktionen in Lös. vor sich geht.

Wahre Lös. bestehen aus verschiedenartigen gleichmäßig gemengten Mol., während chem. Verb. aus gleichartigen Mol. bestehen.

Suspensionen, kolloide Lös. u. wahre Lös. heißen gemeinsam disperse Systeme oder Dispersionen (dispersus feinverteilt), der verteilte Stoff heißt disperse Phase, das Verteilungsmittel Dispersionsmittel; bei Suspensionen ist der verteilte Stoff grobdispers, bei kolloiden Lös. feindispers, bei wahren Lös. molekulardispers vorhanden u. man spricht daher von einer grob-, kolloid- u. molekulardispersen Phase.

In einer Lös. trägt jeder Bestandteil je nach seiner Menge zu den Eigensch. der Lös. bei, weshalb man im allgemeinen nicht den einen Stoffen als gelösten und den anderen als Lösungsmittel unterscheidet; nur wenn ein Bestandteil in großem Überschuß gegenüber dem oder den anderen vorhanden ist, nennt man denselben Lösungsmittel u. die Lös. verdünnt.

Die Fähigkeit Lös. zu bilden ist zwischen allen Gasen, zwischen vielen Flüss. u. zwischen manchen festen Stoffen eine unbegrenzte; in anderen Fällen aber geht dieselbe nur bis zu einer best. Grenze, so namentlich zwischen Gasen u. Flüss. u. zwischen festen Stoffen u. Flüss.

Nach den Formarten unterscheidet man gasförmige, flüss. u. feste Lös., die gasförmigen Lös. zeigen die Eigensch. ihrer Bestandteile, während bei den flüss. u. festen Lös. die Eigensch. der Bestandteile mehr oder minder durch neue ersetzt werden. Konz. Lös. s. S. 75.

Nach dem Verhalten zum Lösungsmittel unterscheidet man leichtl. schwerl. u. unl. Stoffe; in Wirklichkeit gibt es letztere nicht, wie die elektromotorische Kraft oder das elekt. Leitungsvermögen von Flüss. zeigt, die mit sog. unl. Stoffen in Berührung stehen (s. Elektrochemie).

Lös., welche durch chem. Einw. versch. Stoffe aufeinander entstehen, kommen als Lös. nicht in Betracht, denn aus ihnen lassen sich, da neue Stoffe entstanden sind, die ursprünglichen Bestandteile auf physik. Wege nicht mehr abscheiden. Die Unterschiede zwischen durch chem. Vorgänge erhaltenen u. wahren Lös. sind nur graduelle u. zwischen beiden finden sich alle Abstufungen; trotzdem z. B. die Elektrolyte (S. 13,4) aus ihren Lös. in W. wieder unverändert durch Verdampfen des W. erhalten werden, ist doch durch den Lösungsvorgang eine chem. Spaltung erfolgt, die aber nur in der Lös. bestehen kann.



### 1. Diffusion u. Osmose.

Diffusion heißt die freiwillige gegenseitige Lös. sich berührender Gase oder mischbarer Flüss., bzw. flüss. Lös., die nicht chem. aufeinander einwirken können.

Überschichtet man ein schweres Gas mit einem leichteren Gas oder überschichtet man eine schwere Flüss. mit einer mit ihr mischbaren leichteren Flüss., oder eine Lös. mit dem Lösungsmittel, oder überschichtet man die Lös. eines Stoffes mit einer mit ihr mischbaren leichteren Lös. desselben oder eines anderen Stoffes, so findet, unabhängig vom spezif. Gew., so lange gegenseitige Mischung der Gase oder Flüss. oder Lös. statt, bis sie vollkommen gleichmäßig ineinander verteilt sind.

Auch manche feste Stoffe gehen bei längerer inniger Berührung teilweise ineinander über, z. B. zusammengepreßte Metalle oder Salze.

Die treibende Kraft bei der Diffusion der Gase ist der Gasdruck (S. 63), bei der Diffusion von Flüss. oder Lös. aber der osmotische Druck, so benannt, weil er bei der Osmose (s. unten) meßbar wird.

Bei Gasen, diffusionsfähigen Flüss. u. flüss. Lös. wird deren Diffusion nicht aufgehoben, wenn man sie durch best. poröse Wände (z. B. Pergamentpapier, Tierblase) trennt.

Gase diffundieren auch durch poröse Gips- u. Tonplatten; manche Scheidewände lassen nur best. Gase hindurch, z. B. glühendes Platinblech.

Die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase ist der Quadratwurzel aus ihrer Dichte umgekehrt proportional, so daß z. B. die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, (welcher 16 mal dichter wie Wasserstoff ist) in ein anderes Gas nur  $\frac{1}{4}$  von der des Wasserstoffs beträgt.

Trennung von Gasgemengen durch Diffusion S. 79.

Osmose (osmos Stoß) heißt die Diffusion von Flüss. oder flüss. Lös. durch best. poröse Scheidewände (Membranen).

Die der Osmose leichtfähigen Stoffe unterscheidet man als Kristalloide von den der Osmose schwerfähigen Kolloiden (S. 85).

Die Durchlässigkeit der Scheidewände ist eine ganz versch., je nach der Natur derselben u. der Flüss. oder Lös., sowie nach der Konz. der letzteren; es gibt Membranen, welche mehr für Wasser u. solche die mehr für org. Flüss., u. andererseits solche, die nur für Wasser aber nicht für darin gelöste Stoffe durchlässig sind; letztere heißen semipermeable oder halbdurchlässige Membranen u. sind von Bedeutung für die Bestimmung des osm. Drucks (S. 70).

Dialyse (dialysis Scheidung) heißt die Trennung gemeinsam gelöster Kristalloide u. Kolloide durch die Osmose.

Diese Trennung geschieht mit dem Dialysator; derselbe besteht gewöhnl. aus einem offenen Gefäße, dessen Boden eine entspr. poröse Wand bildet, welche in ein größeres Gefäß eintaucht, das die auch als Lösungsmittel dienende Flüss. enthält.

Bringt man z. B. eine wäss. Lös. von Kolloiden u. Kristalloiden in den Dialysator, so diffundieren die Kristalloide so lange in das äußere W. (Exosmose) u. umgekehrt das äußere W. in das innere Gefäß (Endosmose), bis das innere u. äußere W. denselben Gehalt an Kristalloiden besitzt; um gibt man den Dialysator immer wieder mit reinem W., so vollzieht sich die



Dialyse immer wieder aufs neue u. schließlich ist im Dialysator nur noch eine Kolloide enthaltende wäßrige Lös. vorhanden (s. kolloide Lös. S. 85).

Die Diffusionsgeschwindigkeit wird durch die durchlässige Scheidewand für die versch. gelösten Stoffe in sehr versch. Grade verzögert; sie ist ferner abhängig von der Natur der Scheidewand, der Flüss., der gelösten Stoffe u. des Lösungsmittels, sowie von der Konz. u. Temp. des letzteren.

## 2. Osmotischer Druck.

Osmotischer Druck heißt der Druck, welcher die Mol. flüss. oder gelöster Stoffe durch die poröse Scheidewand bei der Osmose hindurchtreibt u. der folglich auch die Ursache ihrer Diffusion (der Diffusionsdruck) ist. Dieser Druck ist bei Lös. deren Konz. proportional, sowie bei versch. Temp. versch. groß u. beträgt oft viele Atm.; daß trotz dieses hohen Drucks die Diffusion bei Lös. langsam verläuft, ist auf die Reibung der Mol. der gelösten Stoffe bei ihrer Bewegung in der Flüss. zurückzuführen.

Der osmot. Druck gehorcht den Gasgesetzen (S. 19); wie ein Gas sich durch Ausdehnen zu verdünnen strebt, so sucht der osmot. Druck die flüss. Lösung durch Hinausdrücken von Mol. zu verdünnen.

Daß der osmot. Druck für alle im gleichen Volum einer best. Flüss. gelösten Stoffe eine Konstante ist, wenn man denselben auf deren Grammol. berechnet, sowie die Ermittlung der Molekelgew. gelöster Stoffe aus dieser Konstante wurde bereits S. 21 erörtert; ebenso, daß man den osmot. Druck meist indirekt ermittelt aus dem Dampfdruck, Siedepunkt, Gefrierpunkt der Lös. Letztere Methoden dienen auch zur indirekten Best. des osmot. Drucks in den Lös., welche Pflanzen u. Tiere enthalten, denn der osmot. Druck der Elektrolyte (s. unten) ist wichtig für versch. Funktionen der Lebewesen.

Die Theorie des osmot. Drucks gilt auch für verd. feste Lös. (S. 19, e).

Wie der Druck von Gasen bei stark wachsender Kompression rascher zunimmt, als dem Boyle-Mariotteschen Gesetz entspricht, so auch der osmot. Druck von Lös. mit wachsender Konz. derselben.

Die aus dem Verhalten verd. Lös. abgeleiteten Gesetze gelten daher wie die Gasgesetze nur bis zu einer gewissen Konz. (s. S. 71).

Wie manche vergaste Verb. infolge Zerfalls ihrer Mol. einen größeren Gasdruck zeigen können, als ihrem Mol.-Gew. entspricht, so gibt es auch eine Reihe von Verb., die Elektrolyte, welche in best. Flüss. in äquivalenten Mengen gelöst, ebenfalls infolge Zerfalls ihrer Mol. (S. 19) einen größeren osmot. Druck usw. zeigen, als ihrem Molekelgewicht entspricht.

Wie ferner versch. vergaste Stoffe, je nach der Temp., aus einfachen oder polymeren Mol. bestehen können u. im letzteren Falle einen kleineren Gasdruck zeigen, als ihrem einfachen Mol.-Gew. entspricht, so zeigen auch manche gelöste flüss. Stoffe, namentlich die org. Hydroxylverb. mit niederem Mol.-Gew., die Eigensch. sich zu polymerisieren u. dementspr. einen kleineren osmot. Druck; man bezeichnet diese einfache Polymerisation, welche meist nur bis zur Bild. von Doppelmolekülen führt, als „Assoziation“; Stoffe, die in Gasform als polymere Mol. auftreten können, tun dies auch meist in flüssiger Form.

In konz. Lös. auftretende Abweichungen vom normalen osmot. Druck beruhen entweder darauf, daß hier die Mol., wie in komprim. Gasen, näher aneinander rücken u. daher Korrekturen, entspr. der van der Waals'schen Gleichung erfolgen müssen (S. 67), oder daß Verb. der Mol. mit dem Lösungsmittel, also Vergrößerungen der Mol.-Gew., erfolgen.

Messung des osmot. Drucks. Wenn man ein Gas von einem gasfreien Raume durch eine undurchlässige Scheidewand trennt, so wird infolge



seines Bestrebens sich zu verbreiten (seines Gasdrucks), einen Druck auf die Scheidewand ausüben, der vom Volum u. der Temp. des Gases abhängt.

Wenn eine Lös. das reine Lösungsmittel berührt, so verhält sich letzteres wie der gasfreie Raum u. es wird bei Anbringung einer für den gelösten Stoff undurchlässigen Scheidewand zwischen beiden Flüss. auf die Scheidewand ebenfalls ein Druck von den Mol. der gelösten Stoffe ausgeübt, welcher der osmot. Druck ist; um diesen messen zu können, muß die Scheidewand nur das Lösungsmittel durchlassen, nicht aber auch den gelösten Stoff.

Dieser drückt dann auf die Scheidewand u. damit diese, durch den Druck gehoben, mit der Lös. in Berührung bleibt, muß das Lösungsmittel durch die Scheidewand zur Lös. treten können, was so lange erfolgt, bis seine Höhe dem osmot. Druck das Gleichgew. hält.

Scheidewände, die nur das Lösungsmittel hindurchlassen, heißen halbdurchlässige oder semipermeable Membranen; sie kommen den Tier- u. Pflanzenzellen zu, u. sind auch künstlich herstellbar.

Denkt man sich die semipermeable Membran als beweglichen Stempel in einem Gefäß, das unterhalb der Membran die betr. Lös., oberhalb das Lösungsmittel enthält, so wird durch den osmot. Druck der Stempel gehoben, infolgedessen das Lösungsmittel zur Lös. dringt, bis der Druck eine best. Größe erreicht. Wird hingegen der Stempel mit Gew. so belastet, daß seine Verschiebung nicht stattfindet, so entspricht die Belastung dem von den Mol. des gelösten Stoffes ausgeübten osmot. Drucke (s. ferner „Osmot. Druck der Elektrolyte S. 80).



### 3. Sieden, Schmelzen, Erstarren von Lösungen.

In flüss. Stoffen (außer in verflüss. Gasen) wird durch darin gelöste andere Stoffe (außer durch die meisten Gase) der Dampfdruck erniedrigt, der Siedepunkt erhöht, der Gefrierpunkt (Schmelzpunkt) erniedrigt, u. zwar um so mehr, je mehr von dem betr. Stoff in Lös. ging, also je konzentrierter die Lös. ist (Analogie mit dem steigenden Gasdruck mit Zunahme des gasförmigen Stoffes in der Raumeinheit, S. 45).

Gefrierpunkt u. Dampfdruck einer Flüss. werden durch gelöste Stoffe erniedrigt, also der Siedepunkt erhöht, da deren Mol. die Mol. des Lösungsmittels anziehen (S. 67.), u. so der Dampfbild. des Stoffes entgegenwirken, bzw. die Rückkehr von Mol. aus dem Dampf zur Flüss. erleichtern; es muß daher stärker erhitzt, bzw. stärker abgekühlt werden, um den normalen Siedepunkt, bzw. Gefrierpunkt, des Lösungsmittels zu erreichen.

Der Dampf des Lösungsmittels zeigt dementspr. normalen Siedepunkt u. nur die Lös. die Siedepunkterhöhung, weshalb die Temp. der Lös. nur durch das in diese eingetauchte Thermometer angibt.

Siedepunkte, Gefrierpunkte usw. bleiben bei flüss. Lös. nicht wie bei flüss. Stoffen konstant, da während des Siedens, bzw. Erstarrens, eine stete Abscheidung des Lösungsmittels in Dampf- bzw. in fester Form, erfolgt, also die Konz. der Lös. fortwährend zunimmt, daher der Siedepunkt fortwährend steigt oder der Gefrierpunkt fällt.

Bei großer Konz. flüss. Lös., wo der Unterschied zwischen Lösungsmittel u. gelöstem Stoff immer mehr verschwindet, ferner wenn beim Sieden oder Erstarren sich außer vom Lösungsmittel, auch vom gelösten

ch eine  
5).  
lässige  
zögert;  
s., der  
op. des

s. oder  
durch-  
sions-  
wie bei  
hohen  
er Mol.  
ähren.  
ie ein  
it der  
a von

gelösten  
rechnet,  
nstante  
eist in-  
er Lös.  
ucks in  
ck der  
esen.

t. 19, ε).  
rascher  
ch der

her wie

größeren  
ch eine  
alenten  
ößeren

nfachen  
leinere  
en auch  
rb. mit  
mentspr.  
olymeri-  
„Asso-  
tion dies

. Druck  
, näher  
s'schen  
ösungs-

em gas-  
infolge



Stoff abscheidet, kann je nach den Verhältnissen zunehmende Erhöhung oder Erniedrigung oder nur geringe Änderung des Gefrierpunktes, Dampfdrucks u. Siedepunktes eintreten (s. unten).

Bei sehr geringer Konz. best. flüss. Lös. (S. 19) sind Gefrierpunktniedrigung, Siedepunkterhöhung usw. dem Prozentgehalt des gelösten Stoffes in der Lös. genau proportional, bzw. auf seine Grammmolekeln berechnet sind sie Konstanten, welche zur Ableitung seines Mol. Gew. dienen können; liegt dabei der Siedepunkt des Stoffes nicht mindestens  $180^{\circ}$  über dem des Lösungsmittels, so kann er mit diesem entweichen u. dadurch der Dampfdruck erhöht, bzw. der Siedepunkt (E) erniedrigt werden, so daß das Mol. Gew. (M) zu klein gefunden wird, denn  $M = K \times E$  (s. S. 19).

#### a. Sieden von Lösungen.

Nach Vorerwähntem ergeben sich namentlich für die Trennung von aus flüchtigen Stoffen bestehenden flüss. Lös. durch Dest. folgende praktisch wichtige Fälle, unter der Berücksichtigung, daß der Siedepunkt einer Lös. stets steigt, da deren leichter flüchtige Teile, u. zwar die im Überschuß vorhandenen, zuerst verdampfen, bzw. destillieren. Trennung von Legierungen durch Dest. s. S. 78, 7.

Ist nur ein Bestandteil einer flüss. Lös. flüchtig, so kann Trennung der Bestandteile durch Abdampfen, bzw. Destillieren erfolgen.

Liegt der Siedepunkt einer Lös. nahe dem ihrer flüchtigen Bestandteile, so erreichen deren Dampfdrucke fast gleichzeitig den Druck der Luft, d. h. sie sind gleichzeitig flüchtig, also durch Dest. nicht trennbar.

Liegt der Siedepunkt einer Lös. höher als der ihrer flüchtigen Bestandteile, so geht beim Dest. zunächst der im Überschuß vorhandene Bestandteil über, bis die Lös. eine Zusammensetzung erreicht, bei welcher der höhere Siedepunkt eintritt, worauf eine konstant zusammengesetzte Lös. von konstant höchstem Siedepunkt destilliert.

Solche konstante Lös. hielt man früher für chem. Verb., aber ihre Zusammensetzung ändert sich mit dem Druck; man kann sie daher ebenfalls durch Dest. trennen, wenn man diese unter stets wechselndem Druck wiederholt; solche konstante Lös. treten namentlich bei der Dest. verd. oder konz. wäss. Lös. flüchtiger Säuren auf, weshalb diese in der so erhaltenen Konzentration in den Handel kommen (s. Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure).

Solche Lös., welche sich dadurch auszeichnen, daß sie bei best. Temp. u. Druck ihre Formart ändern können, ohne Änderung ihrer Zusammensetzung, heißen ausgezeichnete oder hylotrope Lös. (hyle Stoff, tropos Wendung).

Liegt der Siedepunkt einer Lös. niedriger als der ihrer flücht. Bestandteile, so geht beim Dest. zunächst eine konstante Lös. von konstant niedrigstem Siedepunkt über u. dann erst der im Überschuß vorhandene Bestandteil.

Liegt der Siedepunkt einer Lös. zwischen dem der flücht. Bestandteile, so gehen bei der Dest. zuerst die niedersied. Bestandteile, dann die Lös. u. schließlich der höher sied. Bestandteil über; sammelt man diese einzeln u. unterwirft sie wiederholt der Dest., so kann man schließlich fast vollkommene Trennung erreichen (fraktionierte oder gebrochene Dest.).

#### b. Erstarren u. Schmelzen von Lösungen.

Der Gefrierpunkt (Erstarrungspunkt S. 52) einer Flüss. (also auch eines geschmolzenen reinen festen Stoffes) wird durch darin gelöste andere Stoffe erniedrigt (S. 71) u. diese Erniedrigung wächst mit zunehmender Konz. der Lös.

Wenn sich beim Abkühlen einer flüss. Lös. der gelöste Stoff an der Abscheidung des Lösungsmittels beteiligt, so gelten für die Lös. dieselben Gesetze wie für den Siedepunkt, wenn gemischte Dämpfe entweichen, d. h. der Gefrierpunkt fällt oder steigt zunehmend oder bleibt nahezu unverändert.



Der Gefrierpunkt der Lös. fällt, wenn in der Abscheidung weniger vom gelösten Stoff enthalten ist, wie im noch flüss. Teil; der Gefrierpunkt steigt, wenn in der Abscheidung mehr vom gelösten Stoff enthalten ist, wie im noch flüss. Teil; er bleibt unverändert, wenn die Zusammensetzung der Abscheidung u. des noch flüss. Teils gleichgroß ist.

Während Abscheidung eines gelösten Stoffes zugleich mit dem Lösungsmittel nur erfolgt, wenn ersterer flüchtig ist, tritt beim zunehmenden Abkühlen schließlich stets Abscheidung des gelösten Stoffes nebst dem Lösungsmittel ein, da durch zunehmende Abscheidung des letzteren die Konz. der Lös. immer mehr zunimmt; dementspr. wird der Gefrierpunkt der Lös. immer mehr sinken, bis schließlich eine Lös. von niedrigstem, möglichem Gefrierpunkt entsteht, welche dann beim Gefrieren nur noch eine Abscheidung von derselben Zusammensetzung wie diese Lös. liefern kann (ausgezeichnete Lös. S. 72).

Eine feste Lös. oder ein festes Gemenge von konst. chem. Zusammensetzung u. von niedrigstem erreichbaren konst. Gefrierpunkt heißt Eutektikum oder eutekt. Lös. bzw. eutekt. Gemenge u. dessen Gefrierpunkt eutekt. Punkt (eu gut, tektion Aufbau).

Beim Abkühlen einer konz. wäss. Lös. eines Salzes scheidet sich so lange Salz ab, bis ein best. niedrigster Gefrierpunkt u. also eine Lös. von best. konst. Zusammensetzung erreicht ist, die nun erstarrt.

Beim Abkühlen einer verd. wäss. Lös. eines Salzes wird so lange Eis abgeschieden, bis der best. niedrigste Gefrierpunkt erreicht ist u. die feste Mischung, wie im ersten Falle entsteht (s. Kältemisch. S. 109).

Z. B. scheidet eine wäss. Lös. von Kochsalz je nach ihrer Konz. zuerst Kochsalz oder Eis ab, bis die Temp. von  $-22^{\circ}$  erreicht ist (die niedrigste Temp., welche beim Mischen von Eis mit Kochsalz überhaupt eintritt), worauf sich stets ein Gemenge von 7,4 T. Eis u. 2,6 T. Kochsalz abscheidet.

Geschmolzene feste Lös., z. B. Lös. von Salzen in geschmolzenen anderen Salzen, oder Lös. von Metallen in geschmolzenen anderen Metallen (Legierungen, s. diese), verhalten sich beim Erstarren ganz wie Salzlös.

Beim langsamen Abkühlen dieser Schmelzen wird, infolge des fortwährenden Ausscheidens eines der Bestandteile, der flüssig bleibende Teil immer konzentrierter u. dementspr. sinkt sein Gefrierpunkt immer tiefer, bis schließlich eine best. konst. Zusammensetzung u. der niedrigste Gefrierpunkt der Lös. erreicht wird, bei welchem sich dann die Lös. fest abscheidet.

Z. B. löst man wenig Blei in viel geschmolzenem Antimon, so scheidet sich beim Erkalten zuerst nur Antimon aus u. im umgekehrten Verhältnis nur Blei; beides geschieht so lange, bis die Lös. die mögliche niedrigste Temp. von  $228^{\circ}$  erreicht u. zugleich eine best. konst. Zusammensetzung (von 8,7 T. Blei u. 1,3 T. Antimon), die sich nun beim Erstarren nicht mehr ändert.

Aus wäss. Salzlös. erhaltene eutekt. Gemenge nennt man oft auch Kryohydrate (kryos Eis), da man sie früher für chem. Verb. mit Eis hielt (Analogie mit flüss. Lös. von konst. Zusammensetzung u. konst. Siedep., S. 72).

#### 4. Feste Lösungen.

Lös. fester Stoffe ineinander kennt man namentlich bei amorphen Stoffen; z. B. ist Glas eine Lös. amorpher Silikate; ferner kennt man Lös. von Nichtmetallen in Metallen (s. Eisen), von Metallen in Metallen (s. Legierungen), sowie von Krist. in anderen ihnen isomorphen Krist. (S. 58).

In festen Lös. findet wie in flüss. Lös. Erniedrigung des Schmelzpunktes u. Dampfdruckes des Lösungsmittels statt u. sehr verd. feste Lös. können ebenfalls zur Best. des Mol. Gew. des gelösten Stoffes dienen; manche krist. Stoffe, die bei gew. Temp. ihr Kristallwasser abgeben, tun dies nicht, wenn sie mit isomorphen Stoffen verunreinigt sind, da dann ihr Dampfdruck erniedrigt ist.



Manche feste Lös. erweisen sich unter dem Ultramikroskop als heterogen u. sind dementspr. feste kolloide Lös. (s. diese).

Lös. von flüss. in festen Stoffen sind die Zeolithe, wasserhaltige Kieselsäure-Mineralien, aus denen sich das W. durch Erhitzen austreiben, bzw. durch Chloroform, Alkohol usw. ersetzen läßt, ohne Änderung der Form u. Durchsichtigkeit der Krist. (s. Kristallwasser).

Lös. von Gasen in festen Stoffen bilden gewisse, namentlich poröse oder feinpulverige Stoffe, z. B. Kohle, Platin, Palladium, indem sie Gase andauernd in sich verdichten können (Anw. von Platin u. Palladium in der Gasanalyse, energische Oxydationswirkung von Sauerstoff bei Gegenwart von Platin, Palladium, Gold).

Da hierdurch Gase auf einen mehrere hundertmal kleineren Raum verdichtet werden, so findet Erwärmung des aufnehmenden Stoffes statt, die sich bis zu dessen Erglühen steigern kann, wodurch er, oder der aufgenommene Stoff an der Luft verbrennen (Selbstentzündung von Wasserstoff in Luft, bzw. in Sauerstoff, durch Platin oder Palladium).

Auch flüss. u. feste Stoffe werden aus ihren Lös. durch manche poröse Stoffe auf diesen abgeschieden u. können die entstandenen Adsorptionsprodukte als feste Lös. gelten; z. B. entzieht Holzkohle, Knochenkohle, Fullererde usw. den Lös. von Alkaloiden, Bitterstoffen, Farbstoffen, Fuselölen, Metallsalzen diese Stoffe (Entfäulung des Weingeists, Entfärbung des Rohzuckers, Reinigung des Trinkwassers, Abscheidung von Gold aus den Lös. seiner Salze, von arseniger Säure aus deren Lös. durch fein verteiltes Ferrihydroxyd, Geruchlosmachung faulender Stoffe usw.).

Die Fähigkeit poröser u. feinverteilter Stoffe (s. auch Kolloide), andere Stoffe auf sich oder in sich festzuhalten, bzw. zu verdichten, heißt wegen der Ähnlichkeit mit der Absorption (S. 76) Adsorption oder Sorption. Sie ist namentlich abhängig von der Größe der wirksamen Oberfläche, also der feinen Verteilung, des adsorbierenden Stoffes, weshalb Kolloide hervorragende Adsorptionsmittel sind.

Die Adsorption sinkt mit Temp. u. abnehmenden Druck, so daß man adsorbierte flüchtige Stoffe durch Erhitzen oder unter der Luftpumpe wieder trennen kann, während man adsorbierte nichtflüchtige Stoffe durch Ausziehen mit heißen Lösungsmitteln, Säuren usw. ausziehen kann.

#### 5. Flüssige Lösungen.

Dieselben sind die Lös. im engeren Sinne u. entstehen, indem flüss. Stoffe Gase oder andere Flüss. oder feste Stoffe derart aufnehmen, daß eine neue gleichartige Flüss. mit neuen Eigensch. sich bildet.

Aber auch bei der gegenseitigen Einw. zweier fester Stoffe können sich zuweilen flüss. Lös. bilden, z. B. aus Natriummetall mit Kaliummetall.

Wie beim Verdampfen flüss. oder fester Stoffe deren Mol. in dem Außenraum mit einem best. Druck, dem Dampfdruck, eintreten, so werden hier deren Mol. mit einem best. Druck, dem Lösungsdruck (Lösungsspannung, Lösungstension), der aber nicht meßbar ist, in das Lösungsmittel getrieben, wobei (wie beim Verdampfen) Energie in Form von Wärme der Umgebung entzogen wird (S. 77); s. auch elektrol. Lösungsdruck.



Der Lösungsdruck wird aufgehoben durch die Sättigung der Lös. mit dem gelösten Stoff, denn in diesem Punkt erreicht der osmot. Druck, der das Bestreben hat, die Mol. aus der Lös. hinauszudrücken, sein Maximum u. ist ebenso groß wie der Lösungsdruck des am Boden der Lös. ungelöst gebliebenen Teils des gelösten Stoffes (des Bodenkörpers).

Jeder Stoff ist bestrebt, aus dem Zustande, in dem er sich gerade befindet, in einen anderen überzutreten; dieses Bestreben eines Stoffes momentanen Verhältnissen zu entfliehen, heißt „Fugazität“.

Die Löslichkeit ist eine verschiedene u. bei vielen flüss. u. allen krist. u. gasförmigen Stoffen eine best. Größe (die Lösungskonstante) für jeden best. Stoff u. jedes best. Lösungsmittel; diese ist abhängig von der Temp. u. bei Gasen auch vom Druck. Anorg. Verb. sind in der Mehrzahl unl. in Wg. u. löslich in W., während C-Verb. in der Mehrzahl in Wg. u. Ae. lösl. sind u. ihre Löslichkeit in W. mit zunehmendem C-Gehalt abnimmt.

In ges. flüss. Lös. wird die Löslichkeit eines Stoffes durch einen schon vorhandenen Stoff zuweilen vermehrt, meist aber vermindert (Anw. zum Ausfällen von Seifen, Farbstoffen, org. Säuren, zum Ausfällen bei der quant. chem. Analyse usw.); Verminderung der Löslichkeit eines Elektrolyten durch Zusatz eines anderen s. S. 83; Vermehrung der Löslichkeit durch Zusatz eines zweiten Stoffes beruht auf Bild. komplexer Verb. (S. 32). Gelöste Gase ändern die Lösl. anderer Gase in Flüss. nicht (S. 76).

Nach der gelösten Stoffmenge unterscheidet man gesätt. Lös., die in Berührung mit demselben ungelösten Stoff nichts mehr aufnehmen, im Gegensatz zu den unges. Lös., die man als konz. u. verd. Lös. unterscheidet, je nachdem sie gesätt. Lös. näher oder ferner stehen; übersätt. Lös. enthalten mehr vom gelösten Stoff als unter normalen Verhältnissen möglich ist. Das spezif. Gew. flüss. Lös. ist abhängig von deren Konz. u. kann zur Ermittlung der Menge des gelösten Stoffes dienen, weshalb bei Lös. best. Stoffe des Handels das spezif. Gew. angegeben wird (S. 77, c).

Die Stärke der Lös. wird angegeben durch die Anzahl der Gramme des gel. Stoffes in 100 Grammen oder in 100 ccm des Lösungsmittels oder auch in 100 Grammen oder in 100 ccm der Lösung selbst.

Bild. übersättigter Lös. findet namentlich bei Salzlös. leicht statt (s. Überschreitungen S. 53); bringt man in eine übersätt. Lös. eine kleine Menge des schon gelösten Salzes oder eines isomorphen Salzes, so scheidet sich soviel von dem gelösten Salz ab, daß eine ges. Lös. entsteht; auch hineinfallender Staub oder Rühren mit einem Glasstab kann das Ausscheiden bewirken, da beiden fast stets Spuren des betr. Salzes (Kristallkeime) anhaften.

In übersätt. Lös. kann wegen Fehlens des ungel. vorhandenen Stoffes (des Bodenkörpers) kein Gleichgew. auftreten, wie bei ges. Lös., daher sucht sich das Gleichgew. durch Bild. eines solchen herzustellen.

Die Abhängigkeit der Lösungskonstante (s. oben) von der Temp. zeigt sich klar bei der graph. Darst., indem man die Temp. als Abszisse, die prozentuale Löslichkeit als Ordinate aufzeichnet, wodurch man Löslichkeitskurven erhält, die keine Knicke oder Sprünge zeigen, so lange der vorhandene Bodenkörper keine Änderung (Schmelzung, polymorphe Umwandlung, Abgabe von Kristallw. usw.) erleidet; z. B. zeigt Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$  bei  $34^\circ$ , eine plötzliche Änderung der Kurve (einen Knick) u. Abnahme der Löslichkeit mit weitersteigender Temp.; der Grund ist, daß bei  $34^\circ$  kristallwasserfreies, weniger lösl. Natriumsulfat entsteht u. nun als Bodenkörper das Gleichgew. zwischen Lös. u. ungelöstem Natriumsulfat bewirkt.

#### a. Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten.

Gase lösen sich in Flüss. bei einem best. Druck u. einer best. Temp. stets nur in best. Menge. In W. u. Wg. sind alle Gase löslich, allerdings oft nur in sehr geringer Menge; in W. leichtl. Gase verhalten sich zuweilen in dieser Lös. wie flüss., flücht. Bestandteile.



Die Lös. von Gasen in Flüss. heißt auch Absorption u. findet stets unter Wärmeentwicklung statt, da das Gas dabei verflüssigt wird; am schwersten verflüssigbare Gase werden daher auch am wenigsten gelöst.

Jedes Gas löst sich in einer bereits mit einem anderen Gase ges. Flüss. gerade so, als wenn das betr. Gas nicht vorhanden wäre; man berechnet gelöste Gasgewichtsmengen stets nach deren Volum u. zwar bei 0° u. 760 mm Druck (S. 67). Das Lösungsvermögen für Gase nimmt mit der Temperaturerhöhung der Flüss. immer mehr ab u. mit der Temperaturniedrigung der Flüss. immer mehr zu, aber beim Erstarren, wie auch beim Kochen der Lös. entweichen die gelösten Gase.

Übersättigung (S. 53) tritt beim Lösen leicht ein; beim Siedeverzug (S. 53) ist eine Flüss. mit ihrem eigenen Dampf übersättigt.

Flüss., welche bereits feste oder flüss. Stoffe gelöst enthalten, lösen von Gasen weniger als reine Flüss. (Auffangen von in W. lösl. oder Quecksilber angreifenden Gasen über heißem W. oder über Salzlösungen).

Das von einer best. Flüssigkeitsmenge gelöste Volum eines Gases ist bei konstanter Temp. für jeden Druck das gleiche, ein Liter W. absorbiert bei 15° stets ein Liter Kohlendioxidgas, gleichviel ob der Druck 1 oder 6 Atm. beträgt; hingegen ist die Gewichtsmenge eines gelösten Gases direkt proportional dem Druck unter dem es steht (Henry'sches Gesetz, das aber nicht für leichtl. Gase gilt), so daß 1 Vol. einer Flüss. bei 6 Atm. Druck die sechsfache Gasgewichtsmenge löst (s. Boyle-Mariottesches Gesetz S. 15).

Trotzdem der Gesamtdruck eines Gasgemenges der Summe der Drucke seiner Bestandteile entspricht (Dalton'sches Gesetz) wird aus einem Gasgemenge von jedem Gas durch eine Flüss. nur so viel absorbiert, wie seiner best. Löslichkeit (dem Absorptionskoeffizienten) u. seinem eigenen Druck (dem Partialdruck, S. 78) entspricht.

Daher verlieren Lös. von Gasen beim Stehen an der Luft alle Gase, die in dieser fehlen, also keinen Partialdruck ausüben (Abstehen von schäumenden Getränken); die Menge des Gases in einer Flüss. wird daher nicht vermehrt, wenn man in den mit dem betr. Gas erfüllten Raum oberhalb der Lös. noch ein anderes Gas einpreßt.

Wird eine bei best. Druck mit einem Gase gesätt. Flüss. vermindertem Druck ausgesetzt, so entweicht das Gas nur allmählich (übersätt. Gaslös., z. B. Selterswasser, Schaumwein); die vollkommene Entfernung des Gases erfolgt bei gew. Temp. erst durch heftiges Schütteln, Zusatz poröser lufthaltiger Körper usw.; Durchleiten eines anderen Gases führt das gelöste Gas weg, wodurch sich immer mehr dessen Partialdruck verringert.

#### b. Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten.

Die Löslichkeit fester Stoffe in Flüss. ist begrenzt; sie ist abhängig von der Natur der sich lösenden Stoffe, von der Temp. der Flüss., in ganz geringem Grade vom Drucke u. in einzelnen Fällen auch von der Gegenwart schon gelöster anderer Stoffe.

Stoffe, die beim Liegen an der Luft feucht werden oder zerfließen, heißen hygroskopisch; die dienen zum Trocknen von Gasen u. Füllen von Exsikkatoren (S. 46): diese Stoffe sind leichtl. in W., so daß sie aus der Luft Wasserdampf anziehen u. an ihrer Oberfläche eine konz. Lös. bilden, deren Dampfdruck geringer ist, wie der des Wasserdampfs der Luft; es findet daher W. Aufnahme bis zum Gleichgew. statt, wobei der Stoff zerfließen kann.

Amorphe Stoffe haben keine best. Löslichkeit, allotrope u. isomere Stoffe, sowie gleichstoffige Salze mit versch. Mengen von Kristallw. (z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ) haben versch. Löslichkeit; diese ist bei jeden krist. Stoff für jeden Temperaturgrad eine konstante.



Z. B. lösen 100 T. W. bei 0° 26 T. Magnesiumsulfat ( $MgSO_4$ ), bei 50° aber 50 T.; jedoch gibt es auch einige Stoffe, deren Löslichkeit mit der Temp. kaum zunimmt (z. B. Kochsalz) oder abnimmt (z. B. Calciumsulfat).

Ferner steigt bei manchen Stoffen die Löslichkeit bis zu einer gewissen Temp., um dann abzunehmen, was durch den noch ungel., bzw. sich abscheidenden Stoff (Bodenkörper, s. S. 75) bewirkt wird.

Im allgemeinen nimmt eine nicht zu konz. Lösung eines Stoffes von einem zweiten Stoff ebensoviel auf, wie wenn der erstere Stoff nicht vorhanden wäre (Analogie mit den Löslichkeiten von Gasen in Flüssigkeiten; s. S. 76); z. B. löst eine Zuckermenge oder ein gleiches Volumen W. gleichviel Kochsalz.

Die Lösung findet meist unter Wärmebindung statt (Lösungskälte), da der feste Stoff flüssig wird, worauf die Darstellung von Kältemischungen beruht; z. B. sinkt beim Auflösen von Kochsalz in W. bis zur Sättigung die Temp. des W. um 2,5°, von krist. Calciumchlorid um 23°; stärker ist die Abkühlung, wenn man Eis oder Schnee nimmt, da dann deren latente Schmelzwärme weitere Abkühlung bewirkt, z. B. beim Mischen von 1 T. Kochsalz mit 2 T. Schnee auf -22°, von 2 T. krist. Chlorcalcium mit 1 T. Schnee auf -42°.

Bildet ein Stoff beim Lösen mit einem Teil des Lösungsmittels eine chem. Verbindung, so wird Wärme (Lösungswärme) frei, wenn die Wärmemenge, die der chem. Vorgang erzeugt, größer ist, als die zur Verflüssigung des festen Stoffes verbrauchte; z. B. löst sich wasserfreies Chlorcalcium unter Wärmeentwicklung in W., da es einen Teil desselben chem. bindet.

Durch in Flüssigkeiten gelöste flüssige oder feste Stoffe wird der Siedepunkt der Flüssigkeit erhöht u. der Gefrierpunkt erniedrigt (S. 71); z. B. gefriert eine gesättigte Lösung von Kochsalz ( $NaCl$ ) in Wasser erst bei -15° (Bestreuung der Bahnschienen mit Kochsalz im Winter) oder siedet erst bei 108° (s. S. 71).

Man braucht solche Salzlösungen, um den Inhalt eingetauchter Gefäße auf best. höhere Temp. zu erwärmen u. nennt sie dann Salzbad, z. B. Natriumchlorid, Calciumchloridbäder usw., im Gegensatz zu Wasserbädern, in denen nur die Temp. des siedenden W. erreicht wird.

### c. Lösungen von flüssigen Stoffen in Flüssigkeiten.

Manche Flüssigkeiten lösen sich in einander in jedem Verhältnisse, z. B. Weingeist in W., manche nur in best. Gewichtsverhältnissen, z. B. Äther in W. u. W. in Äther, manche nur in Spuren.

Die Löslichkeit findet meistens unter Wärmeentwicklung statt, u. dann nimmt die Löslichkeit mit wachsender Temp. ab (s. Gesetz des beweglichen Gleichgewichts); Druck hat nur geringen Einfluß auf die Löslichkeit.

Die Eigenschaften dieser flüssigen Lösungen lassen sich im allgemeinen nicht aus denen der Bestandteile ableiten; z. B. ist das Volumen einer flüssigen Mischung meist kleiner als die Summe der Volumina der Bestandteile (so bei Wasser u. Weingeist), zuweilen auch größer (so bei Weingeist u. Schwefelkohlenstoff), so daß das spez. Gew. der Lösung ein anderes ist, wie das aus den Bestandteilen berechnet u. für vielverwendete Lösungen experimentell erforscht wurde.

Beim Mischen zweier Flüssigkeiten von begrenzter Löslichkeit bilden dieselben zwei Schichten, von denen jede eine Lösung mit der anderen Flüssigkeit darstellt; läßt sich die Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten durch Erwärmen erhöhen, so tritt dadurch ein Punkt ein, wo beide Flüssigkeiten gleiche Zusammensetzung erreichen u. dann zu einer homogenen Lösung zusammentreten.

Dieser Punkt heißt kritischer Lösungspunkt oder krit. Lösungstemp. (Analogie mit der krit. Temp., wo Flüssigkeit u. Dampf eines Stoffes eine Formart bilden, S. 45); z. B. löst sich beim Schütteln etwas W. in Phenol u. etwas Phenol in W. u. diese Löslichkeit nimmt beim Erwärmen zu, so daß schließlich beide Flüssigkeiten sich in einander vollkommen lösen.

Setzt man beiden Flüssigkeiten (beiden flüssigen Phasen S. 113) einen in beiden löslichen dritten Stoff zu, so verteilt sich dieser in den beiden Flüssigkeiten im Verhältnis seiner Löslichkeit in denselben; das Verhältnis seiner Konz. heißt Verteilungskoeffizient u. ist unabhängig von der Menge des Gelösten immer dasselbe, also konstant (Verteilungssatz); z. B. schüttelt man eine wässrige Lösung von Jod



mit Äther, so geht das Jod größtenteils in denselben über, wobei das Vertheilungsverhältnis für Jod zwischen gleichen Vol. W. u. Äther stets 1 : 200 ist; es kann also kein Lösungsmittel einem anderen das Gelöste ganz entziehen; um dies annähernd zu erreichen, muß das Ausschütteln wiederholt werden.

### 6. Gasförmige Lösungen.

Alle in gegenseitige Berührung gebrachten oder durch best. Scheidewände (S. 69) getrennten Gase lösen sich allmählig freiwillig in einander u. zwar in jedem Verhältnis, unabhängig vom Gewicht der einzelnen Gasarten u. ohne Entw. von Wärme.

Stülpt man z. B. auf ein Gefäß mit Kohlendioxyd ein solches mit 22 mal leichterem Wasserstoff, so tritt dennoch Wasserstoff so lange in das untere Gefäß u. Kohlendioxyd in das obere Gefäß, bis in beiden Gefäßen die Gasmischung gleiche Zusammensetzung hat (s. Diffusion S. 69).

In Gasgemischen behält jedes Gas seine spezif. Eigensch., d. h. es bleiben die Eigensch. jedes einzelnen Gases, z. B. dessen Spannkraft, Lichtbrechung, Löslichkeit in Flüss., spez. Wärme usw. unverändert.

Z. B. ist der Druck, den ein in einem best. Raum eingeschlossenes Gasgemenge ausübt (die Spannkraft), gleich der Summe der Einzeldrucke (Partialdrucke), welche jedes in dem Gemenge vorhandene Gas für sich ausüben würde, wenn es allein in dem gleichen Raume wäre (Daltons Gesetz).

Flüchtige Flüss. oder flüchtige feste Stoffe in Berührung mit Gasen gebracht, mischen sich diesen in Gasform bei (s. S. 63); die gebildete Gasmenge hängt von der Natur des Stoffes u. der Temp. ab, ist aber nach dem Daltonschen Gesetz unabhängig von schon vorhandenen Gasen.

Daher verdampft W. im luftleeren Raum wie im lufthaltigen, auch ist die Wasserdampfmenge in beiden Fällen bei gleicher Temp. gleich groß.

Durch Verdünnen eines Dampfes mit einem anderen indifferenten Gas wird der Partialdruck des Dampfes ebenso erniedrigt, wie durch Luftverdünnung (Anw. zur Dest. leichtersetzlicher flüchtiger Stoffe in einem Strom eines indifferenten Gases oder mit Wasserdampf (S. 46).

### 7. Trennung der Lösungen in ihre Bestandteile.

Da wahre Lös. physik. Gemenge sind, so läßt sich die Trennung ihrer Bestandteile fast stets mit physik. Methoden durchführen; die Trennung ist namentlich von Wichtigkeit für die Reindarst. von Stoffen (S. 45) u. für die chem. Analyse organ. Stoffgemenge, da man hierbei meist zuerst mit versch. Lösungsmitteln versch. flüss. Lös. darstellen muß.

Festen Lös. entzieht man gelöste Gase oder Flüss. durch Erhitzen oder Druckverminderung, feste Stoffe durch Behandeln mit flüss. Lösungsmitteln, welche nur best. Bestandteile lösen oder durch Lösen in nur einem flüss. Lösungsmittel u. Abscheidung der einzelnen Stoffe daraus durch wiederholte frakt. Krist., bzw. durch Umkristallisieren; feste flüchtige Stoffe lassen sich durch Sublimation trennen.

Durch langsames Erkalten geschmolzener Legierungen lassen sich oft best. Metalle rein abscheiden (S. 73), leichterflüchtige Metalle auch durch Dest. in Quarzgefäßen. Oft ist bei festen Lös. nur chem. Trennung möglich, da schwer festzustellen ist, ob eine Lös. oder ein Gemenge oder eine chem. Verb. vorliegt; dies ist namentlich bei Lös. von Salzen oder von Metallen ineinander der Fall; bei letzteren, den Legierungen, gestatten aber das elekt. Leitungsvermögen sowie die aus den entspr. Schmelzpunkten u. der Menge der einzelnen Bestandteile konstruierten Schmelzkurven die Entscheidung (sog. thermische Analyse); ferner zeigt die Metallographie, d. h. die Untersuchung der polierten u. angeätzten Metallflächen oft unter dem Mikroskop Kristallformen, die den einzelnen Bestandteilen nicht zukommen, also chem. Verb. derselben oder Mischkrist. derselben sind.



Gasförmige Lös. lassen sich durch wiederholte Diffusion (S. 69) trennen, wenn man sie durch eine poröse Scheidewand aus gebranntem Ton preßt, wobei das spezif. leichtere Gas zuerst diffundiert (Atmolyse).

Oder man behandelt die Gaslös. mit versch. flüss. oder festen Lösungsmitteln, bzw. Adsorptionsmitteln, von denen jedes nur einen best. Bestandteil löst oder chem. bindet (s. Gasanalyse).

Chem. indifferent oder durch kein Lösungsmittel trennbare Gase scheidet man nach der Verflüssigung durch frakt. Dest., indem man die flüss. Gas-mischung stehen läßt, aus der dann nacheinander die versch., immer niedriger sied. Gase entweichen (Darst. der Elemente der Argongruppe).

Oder man sammelt die bei fortschreitender Abkühlung sich flüssig nacheinander abscheidenden versch. Gase, läßt sie durch teilweises Verdampfen kristallisieren u. reinigt die Krist. durch frakt. Krist.

Flüss. Lös. trennt man durch Abdampfen des Lösungsmittels von schwerer wie dieses flüchtigen oder von nichtflüchtigen Bestandteilen, bis sich der gelöste Stoff abscheidet; ist derselbe kristallisierbar, so findet Abscheidung in Kristallen schon statt, wenn die bis zur Sättigung (bis zur Bild. einer Kristallhaut) eingedampfte Lös. erkaltet, da dann der Überschuß des gelösten Stoffes unl. wird; durch wiederholtes Lösen der Krist. u. Abdampfen bis zur Sättigung (Umkristallisieren) erhält man schließlich den reinen Stoff.

Oder man trennt durch zunehmende Abkühlung, wobei die Bestandteile nach dem Grad ihrer schwereren oder leichteren Löslichkeit nacheinander ab-geschieden (fraktionierte Kristallis.) u. durch öftere Wiederholung des Vorgangs rein erhalten werden (Bild. von Mischkrist. s. S. 58, von eutekt. Lös. s. S. 73).

Eine ges. Salzlös. aus der durch Abdampfen u. Kristallisation ein Teil der gelösten Salze abgeschieden wurde, während die leichtl. Salze gelöst blieben, heißt Mutterlauge.

Flüss. Lös., die nur aus flüchtigen Stoffen bestehen, lassen sich nur bei best. Mengenverhältnissen derselben durch frakt. Dest. trennen (s. S. 72a).

Oft trennt man flüss. Lös. durch wiederholtes Ausschütteln mit einer Flüss., die sich nicht mit der flüss. Lös. mischt, aber einen der Bestandteile löst (s. Verteilungssatz S. 77); Erwärmung ist dabei meist zu vermeiden (s. kritischer Lösungspunkt S. 77).

Sind mehrere krist. Stoffe in das Lösungsmittel übergegangen, so scheidet man sie daraus nacheinander ab durch fraktionierte Kristallis., d. h. man löst das Gemenge in möglichst wenig des Lösungsmittels auf, worauf bei dessen Verdunsten der schwerer lösl. Stoff zuerst auskristallisiert.

Trennung durch Fällen eines der Bestandteile der Lös. erzielt man oft durch Zusatz eines Stoffes, der in dem einen Bestandteil löslich ist, den andern aber nicht löst (Fällen von anorg. Salzen aus ihren wäss. Lös. durch Weingeist, von org. Verb. aus ihren weingeist. Lös. durch W.).

Ferner dient zur Trennung der Bestandteile die Adsorption (S. 74), das Aussalzen (S. 75), die Dialyse (S. 69), das Mitreißen (bei radioakt. Stoffe) usw.

#### *Eigenschaften der verdünnten Lösungen.*

In allen verd. flüss. Lös. (S. 75) sind die Mol. der gelösten Stoffe so weit voneinander entfernt, daß nur noch solche Eigensch. zur Geltung kommen, welche von der Anzahl der Mol. abhängen, weshalb stark verd. Lös. in ihrem Verhalten gegen Druck- u. Temperatur-änderungen mit dem von Gasen übereinstimmen, wenn man statt des Gasdrucks den osmot. Druck betrachtet (S. 18); dieser folgt dann genau demselben Gesetz wie der Druck der Gase (Theorie des osmot. Drucks von van't Hoff).

1 Grammmolekel eines jeden Gases bei 0° u. 1 Atm. Druck nimmt 22,4 Liter ein; wenn sie nun auf 1 Liter zusammengedrückt würde, so müßte sie einen Druck von 22,4 Atm. ausüben, u. genau denselben osmot. Druck erzeugt 1 Grammmolek. eines jeden Stoffes, der mit seinem Lösungsmittel ein Liter ein-

Ver-  
200  
ehen;  
erden.

weide-  
ler u.  
arten

s mit  
ge in  
n Ge-  
69).  
h. es  
Licht-

Gas-  
rucke  
r sich  
Gesetz).  
Gasen  
Gas-  
dem

ch ist  
Gas-  
ftver-  
strom

ihrer  
ng ist  
r die  
ersch.

oder  
tteln,  
ungs-  
rakt.  
lurch

oft  
Dest.  
u. da  
Verb.  
under  
ungs-  
ein-  
(sog-  
nter-  
skop-  
hem.



nimmt. Wie ferner der Druck der Gase für jeden Grad Erwärmung um  $\frac{1}{273}$  zunimmt, so tut dies auch der osmot. Druck verd. flüss. Lösungen.

Der Unterschied zwischen den Eigensch. einer Lös. u. den Eigensch. ihrer Bestandteile wird um so kleiner, je verdünnter eine Lös. ist; verd. Lös. im wissenschaftlichen Sinne enthalten nicht über 5 Proz. d. gel. Stoffes.

Auch alle verd. festen Lös. (s. S. 73) folgen den Gesetzen des osmot. Drucks, der hier zwar nicht direkt, aber indirekt durch die Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung der betr. Lös. feststellbar ist (S. 20).

### 1. Osmotischer Druck der Elektrolyte.

Die Elektrolyte (die Säuren, Basen, Salze) zeigen, wie S. 19 erwähnt, wenn sie in Wasser oder einigen anderen Flüss. gelöst werden, einen höheren osmot. Druck als ihnen nach ihrem Mol.-Gew. zukommt, u. derselbe nimmt mit zunehmender Verdünnung der Lös. bis zu einer best. Größe zu (S. 82).

Wie der vom Gay-Lussac-Daltonschen Gesetz abweichend zunehmende Gasdruck gewisser gasförmiger Stoffe auf der Vermehrung ihrer Mol. beruht, indem diese in zunehmendem Maße in einfachere Mol. zerfallen (thermische Dissoz.), so muß auch der zunehmende osmot. Druck von in Wasser usw. gelösten Elektrolyten darauf beruhen, daß in diesen Lös. eine Zunahme der Mol. des gelösten Stoffes durch deren Zerfall erfolgt (S. 45).

Die Mol. werden durch den Lösungsvorgang in kleinere Teilmolekeln (Atome oder Atomgruppen) so lange gespalten, bis bei best. Verdünnung die Spaltung vollkommen wird (S. 82).

Diese nicht isolierbaren, nur in Lös. existenzfähigen Teilmolekeln, welche man als entgegengesetzt elekt. geladen betrachtet, heißen Ionen (ion wandernd), da sie bei der Einw. des elekt. Stroms auf die Lös. der Elektrolyte gewissermaßen mit diesem durch die Flüss. zu den Elektroden wandern (Theorie der Ionen oder der elektrolytischen Dissoz. von Arrhenius).

Da der osmot. Druck analog dem Gasdruck, durch Stöße der Mol. der gelösten Stoffe entsteht, so muß er sich bei deren Vermehrung infolge von Spaltung in frei bewegliche Ionen ebenfalls vermehren; stellt man eine genügend verd. Lös. von HCl oder NaCl her, so enthält dieselbe nur noch die Ionen H + Cl oder Na + Cl u. es beträgt dann der Grenzwert des osmot. Drucks (u. dementspr. die Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung u. Erhöhung der molek. elekt. Leitfähigkeit) dieser Lös. das Doppelte, für Lös. von Ba(OH)<sub>2</sub> oder BaCl<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche in ihre Ionen Ba + 2 OH, Ba + 2 Cl, 2 H + SO<sub>4</sub> zerfallen, das Dreifache wie bei nichtdissoz. Molekeln.

Die Annahme der Vermehrung der Mol. durch beim Lösen gebildete Ionen wird bekräftigt durch das Verhalten der wäss. verd. Lös. der Elektrolyte gegen den elektr. Strom, indem die elekt. Leitfähigkeit derselben ebenfalls (u. zwar proportional dem osmot. Druck usw.) mit zunehmender Verdünnung bis zu einer best. Grenze ansteigt.

Man kann daher mit Kenntnis dieses Grenzwertes den Grad der Dissoz. eines Elektrolyten in wäßriger Lös. von versch. Konz. berechnen, sowie statt der oft schwierig auszuführenden direkten Best. der Größe des osmot. Drucks usw. der Elektrolyte (s. S. 18), denselben aus der Größe der elekt. Leitfähigkeit der betr. wäßrigen Lös. ableiten.

### 2. Elektrolytische Dissoziation.

Die Spaltung der Elektrolyte in Ionen bei deren Lösung heißt elektrolytische Dissoziation oder Ionisation.



Das Hauptwort „Dissoziation“ sagt aus, daß elektrolytische Dissoz. verschwindet, wenn die spaltende Ursache aufhört, daher werden beim Entfernen des Lösungsmittels die unveränderten Elektrolyte erhalten.

Das Beiwort „elektrolytisch“ verweist auf die Begleiterscheinung der elekt. Leitfähigkeit durch Ionen, die in allen Fällen dieser Dissoz. auftritt.

Die thermische Dissoz. (S. 44) ist von der elektrol. Dissoz. dadurch unterschieden, daß bei ersterer die Mol. in einfachere, isolierbare, also frei existenzfähige Mol. zerfallen; die Trennung der Produkte der therm. Dissoz. kann durch Diffusion erfolgen, die der Produkte der elektrol. Dissoz. (der Ionen) nur durch Elektrolyse.

Die Annahme einer elekt. Ladung der Ionen wird veranlaßt durch das Verhalten der verd. Lös. der Elektrolyte gegen den elekt. Strom (s. Elektrochemie), sowie durch das abweichende chem. Verhalten der Ionen von den ihnen gleichstoffigen Atomen (Ionenallotropie) oder Atomgruppen (Ionenisomerie).

Daß viele Stoffe, die als Atome bzw. Mol. sich mit W. chem. umsetzen, als Ionen in W. unverändert fortbestehen können, läßt sich nur durch Annahme einer elekt. Ladung der Ionen erklären; z. B. setzen sich Kaliummol. mit W. folgendermaßen um:  $K_2 + 2 HOH = 2 KOH + H_2$ , elektropos. geladene Kaliumionen sind aber gegen W. indifferent, bis sie durch Abgabe ihrer pos. Elekt. in unelekt. Kaliumatome übergehen; elektroneg. geladene Chlorionen haben, im Gegensatz zu den freien, unelekt., Chlormol., weder Farbe, noch Geruch, noch bleichende Eigensch. u. können nicht als Gas, sondern nur in Lös. bestehen.

Die elekt. Ladung der Ionen ist direkt nicht nachweisbar, da stets gleichviel pos. u. neg. elekt. geladene Ionen mit gleichgroßer Ladung auftreten (Gesetz der Elektroneutralität in Lös.).

Pos. elekt. geladene Ionen heißen Kationen, neg. elekt. geladene Anionen, nach ihren Eigensch. bei der Elektrolyse an der Kathode oder Anode aufzutreten; die Elektrizitätsmenge, mit der ein Ion geladen ist, hängt von dessen Wertigkeit ab, so daß alle einw. Ionen die gleiche, alle zweiw. Ionen die doppelte Elekt.-Menge besitzen.

Man bezeichnet Kationen nach ihrer Wertigkeit mit Punkten, Anionen mit Strichen hinter ihren chem. Symbolen oder Formeln. Salzmol. zerfallen in Metallkationen u. Säureanionen, z. B. KCl in  $K^+ + Cl^-$ ,  $AgNO_3$  in  $Ag^+ + NO_3^-$ ; Säuremol. zerfallen in Wasserstoffkationen u. Säureanionen, z. B. HCl in  $H^+ + Cl^-$ ,  $H_2SO_4$  in  $H_2^+ + SO_4^{2-}$ , Basenmol. in Metallkationen u. Hydroxylanionen, z. B. NaOH in  $Na^+ + OH^-$ .

Je nachdem Elektrolyte in 2, 3 usw. Ionen zerfallen, heißen sie binäre, tertiäre, usw. Elektrolyte.

Einfache Anionen sind die Hydroxylgruppe  $OH^-$  der Basen, die Elemente der Chlor- u. Schwefelgruppe.

Zusammengesetzte Anionen sind alle Säuren nach Abzug ihrer bei der Salzbildung durch Metalle ersetzbaren H-Atome; nach der Anzahl dieser ersetzbaren H-Atome ergibt sich die Wertigkeit dieser Anionen.

Einfache Kationen sind der Wasserstoff u. die Metalle, zusammengesetzte Kationen das Ammonium,  $NH_4^+$ , dessen org. Derivate usw.

Der Übergang der Ionen in frei existierbare Mol. geschieht durch deren Entladung bei der Elektrolyse, indem an den Eintrittsstellen des elekt. Stroms in die Lös., die Kationen ihre pos. Elekt. an der neg. geladenen



Kathode, die Anionen ihre neg. Elekt. an der pos. geladenen Anode abgeben, wobei die entstehenden Mol. oft mit dem Lösungsw. weiter reagieren.

Gleichartig geladene Ionen können (falls sie auf W. nicht einwirken), nach Abgabe der Elekt., da sie sich dann nicht mehr abstoßen, an den betr. Elektroden zu freien Mol. zusammentreten, bzw. Metallionen in unelekt., einatomige Mol. übergehen; z. B. werden sich 2 neg. Chlorionen zu 1 Mol. Chlor verbinden, 1 pos. Kupferion  $\text{Cu}^+$  in 1 Kupfermol. übergehen.

### 3. Ursache u. Grad der elektrol. Dissoziation.

Die Ursache, daß elekt. entgegengesetzt geladene Ionen in verd. Lös. ihre elekt. Ladung nicht ausgleichen, ist darin zu suchen, daß ihre Anzahl gegenüber den zwischen ihnen lagernden Wassermol. äußerst gering ist, so daß letztere isolieren, u. zwar um so mehr, je mehr Wassermol. zwischen den Ionen lagern, also je verdünnter die Lös. ist.

Die Ursache der Spaltung der Mol. in Ionen durch W. usw. erklärt sich durch die mit der zunehmenden Verdünnung der Lös. zunehmende stärkere Bewegung der Mol., wodurch dieselben so heftig aneinander stoßen, daß sie in Ionen zertrümmert werden; zwischen den Ionen u. den noch vorhandenen Mol. tritt Gleichgew. ein, wie bei anderen chem. Vorgängen.

Die Ursache der elekt. Ladung der Ionen erklärt sich dadurch, daß in den Elektrolyten der Zusammenhang der Atome bzw. Atomgruppen in der Mol. durch deren entgegengesetzte elekt. Ladung bewirkt wird u. daß W. als starkes Dielektrikum die elekt. Anziehung zwischen den Atomen usw. so vermindert, daß sie Bewegungsfreiheit als Ionen erlangen.

Übereinstimmung zwischen der Größe der Elektrizitätsladung eines Ionen u. der Größe der Wertigkeit des entspr. Atoms usw. s. Elektrochemie.

Der Grad der elektrolyt. Dissoz. hängt ab vom Grad der Verdünnung u. der Temp. der Elektrolyten sowie von dessen Natur, ferner von der des Lösungsmittels; letzteres wirkt um so stärker dissozierend, je größer seine Dielektrizitätskonstante ist; der Grad der Dissoz. eines Elektrolyten nimmt ab, wenn der Lös. noch ein Elektrolyt zugesetzt wird, welcher ein gleiches Ion enthält. Über Ionengleichgew. s. S. 83 u. 110.

Z. B. dissoziiert dieselbe Verb. mit Ameisensäure nur  $\frac{1}{8}$ , mit Methylalkohol nur  $\frac{2}{8}$ , mit Aceton u. Alkohol nur  $\frac{3}{8}$  so stark, wie mit Wasser u. Lös. von Elektrolyten in Flüss., welche keine Dissoz. hervorbringen, z. B. in Chloroform oder Benzol, leiten auch den elekt. Strom nicht u. zeigen einen dem normalen Mol.-Gew. des betr. Elektrolyten entspr. osmot. Druck usw., weshalb bei der Bestimmung des Mol.-Gew. der Elektrolyte mit Hilfe des osmot. Drucks usw. statt W. solche Lösungsmittel verwendet werden müssen.

Das Produkt aus der Menge der in einer Lös. vorhandenen versch. Ionen eines Elektrolyten heißt Löslichkeits- oder Ionenprodukt; dasselbe ist in gesätt. Lös. konstant u. bestimmt die gelöste Menge eines Elektrolyten.

### 4. Bedeutung der Ionentheorie.

Die Ionentheorie bildet nicht nur die Grundlage der Elektrochemie, sondern erklärt auch viele chem. u. physik. Vorgänge u. mit ihrer Hilfe wurden wichtige chem. u. physik. Entdeckungen ermöglicht.

Die hohe Reaktionsfähigkeit der Verb., welche Elektrolyte sind, u. die Geschwindigkeit, mit der bei denselben in wäss. Lös. die chem. Wirkung eintritt, ist gegenüber der Langsamkeit, mit welcher Nichtelektrolyte, namentlich die Kohlenstoffverb., reagieren, durch Ionenbild. bewirkt.

Je mehr ein Elektrolyt dissoziiert, desto größer ist außer seiner Leitfähigkeit seine chem. Aktivität, denn nur seine freien Ionen reagieren; z. B. wirkt in Chloroform gelöster Chlorwasserstoff (HCl) auf kohlen-saure



Salze nicht ein, da in Chloroform keine Dissoz. von HCl erfolgt; durch Wasserzusatz tritt dieselbe aber ein u. Kohlensäure Salze werden zersetzt.

Für die med. Chemie bringt die Ionentheorie manche Aufklärung; z. B. ist die Giftigkeit gewisser Metallsalze ihrem Dissoziationsgrad parallel, daher wirken alkoholische, also wenig dissoziierte Lös. von Mercurichlorid oder Silbernitrat im Gegensatz zu wäss. Lös. nicht tödend auf Bazillen; viele Metallsalze, die als Kationen giftig sind, verlieren ihre Giftigkeit, wenn sie komplexe Anionen bilden; z. B. ist das Kation Ag. von Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$ , stärker desinfizierend als das komplexe Anion  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  des Kaliumsilbercyanids  $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ; das Anion Cyan  $\text{CN}'$  des Cyankaliums KCN ist ein furchtbares Gift, das Anion  $\text{FeC}_6\text{N}_6$  des Ferrocyankaliums  $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$  ist ungiftig.

Die chem. Eigensch. der wäss. Lös. von Elektrol. sind durch die Eigensch. ihrer freien Ionen bedingt; z. B. läßt sich in allen Silber-salzlös. das Silberion  $\text{Ag}'$  nachweisen durch ein u. dasselbe Reagens, nämlich durch Verb., welche das Chlorion  $\text{Cl}'$  enthalten, ebenso in allen gel. Verb. des Chlors mit Wasserstoff u. Metallen das Chlorion  $\text{Cl}'$  durch alle Verb., welche das Silberion  $\text{Ag}'$  enthalten; alle gel. Verb., welche das Ion  $\text{SO}_4''$  enthalten, lassen sich durch Verb. nachweisen, welche das Ion  $\text{Ba}''$  enthalten u. umgekehrt.

Es ist ferner gleichgültig, ob sich Zink in einer Lös. als Chlorid, Sulfat, Nitrat, Acetat usw. befindet, die Lös. gibt stets, unabhängig von dem vorhandenen Rest der salzbildenden Säure die Reaktionen des Zinkions

Ebenso ist es gleichgültig, ob man Salpetersäure mit Natrium, Calcium-, Zinkhydroxyd usw. in die entspr. Nitrate überführt, denn die Lös. dieser Salze geben stets die Reaktion des Salpetersäureions  $\text{NO}_3'$  (s. S. 49).

Hingegen fällt das Ion Ag. nichts aus Lös. der Chlorsäure und deren Salzen, da diese  $\text{ClO}_3'$ -Ionen enthalten, ebenso nichts aus Trichloressigsäurelösung,  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ , da diese das Ion  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2'$  enthält; das Ion  $\text{Cl}'$  fällt nichts aus der wäss. Lös. der Silbersalze in Cyankalium, weil sich in dieser Lös. die Ionen des Salzes  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  befinden u. zwar  $\text{K}'$  u.  $\text{Ag}(\text{CN})_2'$ , u. letzteres Ion andere Reaktionen zeigt wie das Ion Ag. (s. kompl. Verb. S. 32).

Daß die Löslichkeit eines Elektrolyten durch Zusatz eines anderen Elektrolyten mit einem gleichartigen Ion sich vermindert (S. 75), beruht auf Verschiebung des Gleichgewichts der Ionen, da mit Zunahme derselben die undissoz. Mol. zunehmen u. so von diesen mehr entstehen, als gelöst werden können; z. B. fällt aus konz. Lös. von  $\text{KClO}_3$  durch  $\text{KCl}$  oder  $\text{NaClO}_3$  ein Teil von  $\text{KClO}_3$  aus, da die  $\text{K}'$  oder  $\text{ClO}_3'$  Ionen vermehrt werden.

Analog werden Säuren u. Basen in ihrem Charakter geschwächt, wenn man ihnen ein gleichioniges Salz zusetzt; daher werden Magnesiumsalze durch  $\text{NH}_3$  bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht mehr gefällt.

Daß Säuren, bzw. Basen (d. h. deren H- bzw. OH-Ionen) in verd. Lös. gewisser farblos org. Verb. Färbungen, oder in Lös. gewisser Farbstoffe Farbenänderungen erzeugen, so daß diese Verb. in der Maßanalyse als Indikatoren zur Erk. geringster Mengen von Säuren oder Basen dienen können, wurde früher allgemein dadurch erklärt, daß die betr. Verb. gleichfalls schwache Säuren oder Basen sind, welche nicht dissoziiert eine andere Farbe haben, wie die Ionen ihrer Salze.

Da schwache Säuren oder Basen beim Lösen fast nicht in ihre Ionen zerfallen, hingegen deren Neutralsalze sehr vollständig, so erfolgt auf Zusatz der geringsten Menge einer Säure, bzw. Base, die Bild. eines sofort dissoziierenden Salzes, worauf die Farbenänderung des Indikators beruht.

Neue Forschungen zeigen, daß die Farbenänderung fast stets durch eine Änderung der chem. Konstitution des Indikators bewirkt wird, die je nach



der Art desselben ganz versch. ist; z. B. erfolgt der Übergang des schwachsauren farblosen Phenolphthaleins in sein rotgefärbtes Salz durch chinoide Umlagerung.

Starke Säuren u. Basen reagieren scharf mit allen Indikatoren, schwache Säuren erfordern etwas stärker bas. Indikatoren, schwache Basen etwas stärker saure; z. B. wird schwachsaures Phenolphthalein erst durch größere Mengen der schwachen Base Ammoniak gerötet.

Daß manche theoretisch neutrale Salze in wäss. Lös. schwach sauer oder basisch reagieren, beruht auf einer Reaktion zwischen den Ionen der Salze u. den im Wasser stets vorhandenen Spuren seiner Ionen u. heißt hydrolytische Dissoz. (nicht Hydrolyse, s. diese); die Wirkung der Ionen des Wassers kommt gew. bei chem. Vorgängen nicht in Betracht, da W. nur in Spuren in seine Ionen  $H'$  u.  $OH'$  dissoziiert ist; sie läßt sich aber bei solchen neutralen Salzen erkennen, die aus einer schwachen Base u. einer starken Säure, oder umgekehrt, gebildet werden.

Die schwachen, also wenig dissoziierten Säuren oder Basen, bedürfen nämlich zur Aufhebung ihrer Dissoz. so wenige H- oder HO-Ionen, daß hierzu die im W. stets vorhandene, geringe Menge dieser Ionen genügt, während anderseits die Ionen starker Säuren oder Basen neben den entspr. Ionen des W. bestehen bleiben u. daher saure oder bas. Reaktion eintreten muß.

Z. B. löst sich Ferrichlorid,  $FeCl_3$ , in W. mit saurer Reaktion, denn es gibt mit den Ionen des W. folgende Reaktion:  $Fe^{+++}Cl'Cl'Cl' + 3H\cdot OH' = Fe(OH)_3$  (schwache Base, daher nicht mehr dissoziiert) +  $3H\cdot Cl'$  (starke Säure, daher in  $3Cl'$  u.  $3H\cdot$  Ionen dissoziiert u. infolge der H-Ionen sauer reagierend).

Natriumhypochlorit,  $NaOCl$  löst sich in W. mit alkal. Reaktion, denn es gibt mit den Ionen des W. folgende Reaktion:  $Na\cdot OCl + H\cdot OH' = HOCl$  (schwache Säure, daher nicht dissoziiert) +  $Na\cdot OH'$  (starke Base, daher in  $Na\cdot$  u.  $OH'$ -Ionen dissoziiert u. infolge der HO-Ionen bas. reagierend).

Die Ionentheorie gibt eine einfache und klare Definition für Säuren, Basen, Salze und komplexe Verb. (S. 31).

Säuren sind Wasserstoffverb., welche bei der elektrol. Dissoz. teilweise oder ganz in Kationen des Wasserstoffes u. Anionen der Nichtmetalle oder aus Anionen bestehende Atomgruppen zerfallen; die H-Kationen verursachen ihren sauren Geschmack u. ihre saure Reaktion, d. h. ihre Eigensch. blauen Lackmusfarbstoff zu röten, gerötete Phenolphthaleinlös. zu entfärben u. gelbe Methylorangeflös. zu röten (s. Indikatoren S. 83).

Basen sind Hydroxylverb., welche bei der elektrol. Dissoz. in Hydroxylanionen ( $OH'$ ) u. in Metall- oder zusammenges. Kationen zerfallen; die Hydroxylanionen verursachen ihren laugenhaften Geschmack u. ihre alkalische (basische) Reaktion, d. h. ihre Eigensch. roten Lackmusfarbstoff zu bläuen, gelben Kurkumafarbstoff zu bräunen, Phenolphthaleinlösung zu röten und rote Methylorangeflösung gelb zu färben (s. Indikatoren S. 83).

Die relative Stärke der Säuren (Säureavidität oder Säureaffinität genannt), bzw. der Basen, wird bedingt durch die Anzahl der in ihren Lös. vorhandenen H- bzw.  $OH'$ -Ionen, also von dem Grade ihrer Dissoziationsfähigkeit; im vollkommen wasserfreien, also nicht dissoziierten Zustande zeigen z. B. Säuren weder saure Reaktion, noch können sie Salze (s. unten) bilden; die stärksten Säuren sind der Reihe nach Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff, Salpeter-, Chlor-, Schwefelsäure, die stärksten Basen sind die Hydroxylverb. (Hydroxyde) der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Salze sind Metallverb., welche bei der elektrol. Dissoz. zerfallen in Metall- oder zusammenges. Kationen (saure Salze daneben noch in H-Kationen) und in Säureanionen; Salze dissoziieren leichter u. weiter wie Säuren u. Basen, am stärksten werden die Salze einwert. Metallkationen dissoziiert; die Salzbild. erfolgt durch Substit. der H-Kationen der Säure durch Metall-



kationen, wobei die verdrängten H-Kationen entweichen oder sich mit den Hydroxylanionen der Base zu nur minimal dissoziierendem Wasser verbinden.

Sind dabei alle Wasserstoffkationen der Säure durch Metallkationen ersetzt, so hat Neutralisation stattgefunden u. es entsteht ein neutrales Salz; ein solches schmeckt meistens weder sauer noch laugenhaft, sondern rein salzig, ferner zeigt es auch meistens neutrale Reaktion, d. h. es verändert weder Lackmus- noch Kurkumafarbstoff, noch Phenolphthaleinlös., noch Methylorange-lös. (s. oben). Über theoretisch neutrale Salze, welche saure oder basische Reaktion zeigen s. S. 84.

Werden H-Kationen einer mehrbas., (d. h. einer mehrere H-Kationen besitzenden) Säure nur teilweise durch Metallkationen ersetzt, so entsteht ein saures Salz, das bei der elektrol. Dissoz. noch H-Kationen abspaltet u. daher in wäßriger Lös. saure Reaktion, d. h. die Reaktion der H-Ionen gegen Lackmus usw. zeigt (S. 84).

Daß Salzbild. nur auf Verbind. der H-Ionen u. der HO-Ionen beruht, ergibt sich daraus, daß in sehr verd. Lös. (also bei vollständiger Dissoz.) die bei der Neutralisierung äquimolekularer Mengen von Säuren (also von  $\text{HCl}/1$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4/2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4/3$  usw.) mit Basen auftretende Neutralisationswärme für ganz versch. Säuren gleichgroß ist.

Ferner tritt beim Mischen der verd. Lös. versch. neutraler Salze (wenn sie sich gegenseitig nicht fällen) keine Wärme auf (Gesetz der Thermoneutralität), was beweist, daß die Ionen der versch. Salze nebeneinander in der Lös. sind, also beim Mischen keine Veränderung auftritt; verd. Lös. von  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$  oder von  $\text{NaNO}_3 + \text{KCl}$  sind demnach identisch u. enthalten beide die Ionen  $\text{Na}^+ + \text{NO}_3^- + \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ .

Daß Lös. versch. Salze desselben Metalls oft versch. Farbe haben, beruht oft auf der Bild. verschiedenartiger Ionen; z. B. ist Cuprichlorid,  $\text{CuCl}_2$ , in konz. wäß. Lös. wenig dissoziiert, daher hat diese Lös. die grüngelbe Farbe der  $\text{CuCl}_2$ -Molekel u. beim Verdünnen der Lös. mit W. tritt infolge der zunehmenden Dissoz. die blaue Farbe der  $\text{Cu}^+$ -Ionen auf; hingegen ist sowohl die verd. als auch die konz. Lös. des Salzes  $\text{K}_2\text{CuC}_4\text{N}_4$  farblos, da beide nur das farblose Ion  $(\text{Cu}_4\text{N}_4)^{2-}$  enthalten.

Daß viele Molekelverb. (S. 31) andere Reaktionen zeigen, wie die sie aufbauenden Verb. erklärt sich durch Bild. neuer komplexer Ionen.

Die Ionentheorie gibt eine klare Definition für die Vorgänge der Oxydation u. Reduktion, welche ursprünglich sich nur auf Zufuhr oder Wegnahme von Sauerstoff bei den entspr. Verb. bezog, später auch auf Vorgänge angewendet wurde, bei denen Sauerstoff nur indirekt oder nicht in Betracht kam, z. B. bei der Überführung von  $\text{FeCl}_2$  in  $\text{FeCl}_3$  u. umgekehrt.

Da es sich bei allen als Oxydation oder Reduktion bezeichneten Vorgängen um eine Änderung der Valenz, also der Zahl der gebundenen Elektrizitätsladungen (Elektriz. Atome) handelt, so führt dies zu folgender Definition: Bei Oxydationen werden pos. Ladungen zugeführt (bzw. neg. Ladungen weggeführt), bei Reduktionen werden neg. Ladungen zugeführt (bzw. pos. Ladungen weggeführt).

### Eigenschaften der kolloiden Lösungen.

Kolloide Lös. heißen scheinbar homogene Lös., die wie wahre Lös. unter normalen Verhältnissen nichts beim Stehen abscheiden u. nichts Ungleichartiges erkennen lassen, aber dennoch den Stoff nicht molekular gelöst, sondern nur in sehr feiner Verteilung in größeren Molekelaggregaten enthalten, die einen Durchmesser von einem zehntausendstel bis zu einem millionstel Millimeter (von  $0,1 \mu$  bis  $1 \mu$ , S. 36) aufweisen, weshalb sie sowohl von Gemengen als auch von molekularen Lös. abweichende Eigensch. zeigen.

Jeder Vorgang also, der eine entspr. feine Verteilung eines Stoffes ermöglicht, führt zur Bild. kolloider Lös., so daß solche auch mit in keinem Lösungsmittel unverändert lösl. Stoffen, z. B. mit Metallen, erhalten werden;



es dürfte also der kolloide Zustand eine allgemeine Eigensch. des Stoffes sein u. nicht nur amorphe, sondern auch krist. Stoffe können kolloid gelöst werden, z. B. Kochsalz in Benzol, in dem es molekulardispers unl. ist.

Das Lösungsmittel (Dispersionsmittel S. 68) kann fest, flüssig oder gasförmig sein, der fein verteilte Stoff (die disperse Phase S. 68) kann fest oder flüssig sein u. heißt Kolloid (S. 55), welche Bezeichnung aber auch auf solche kompakte natürliche oder künstliche Produkte übertragen wird, welche mit best. Lösungsmitteln direkt kolloide Lös. bilden, wie Eiweißstoffe, Stärke, Kautschuk, Seife, Celluloid, Kieselsäure, Kaolin, Ocker usw. sowie die reversiblen Gele (S. 87).

Scharfe Grenzen zwischen molekularen Lös., kolloiden Lös. u. feinmech. Verteilungen (Suspensionen) gibt es nicht u. dementspr. sind kolloide Lös. je nach der Feinheit der dispersen Phase, klar, opaleszierend oder trübe u. zeigen wie Suspensionen den Tyndalleffekt, d. h. ein durch die Lös. gehender Lichtstrahl wird darin sichtbar; sie lassen aber nicht wie Suspensionen Massenteilchen mit bloßem Auge oder mit dem Mikroskop erkennen, sondern nur durch das Ultramikroskop, während molekulare Lös. durch beide Apparate nichts erkennen lassen.

Halbkolloide heißen solche Verb., deren Lös. einerseits gewisse Eigensch. der Kolloide, andererseits der Kristalloide zeigen (z. B. Kongorot).

Die Lehre von den Kolloiden (die Kolloidchemie) hat sich zu einem wichtigen Teil der allgem. Chemie entwickelt u. ist von großer praktischer Bedeutung für alle Naturwissenschaften, was sich schon daraus ergibt, daß alle Lebenserscheinungen in kolloiden Systemen erfolgen, daß sich manche Krankheitserscheinungen am besten als kolloide Vorgänge erklären lassen, daß die physik. Eigensch. des feuchten Tons u. des Ackerbodens auf dem Gehalt an Kolloiden (Hydroxyden des Aluminiums, Eisens, Siliciums, Humusstoffen) beruhen.

Auch für die chem. Industrie ist die Kenntnis der Kolloide wichtig, denn viele ihrer Produkte verdanken ihre charakt. Eigensch. ihrer kolloiden Natur, z. B. Leder, Papier, Seife, Celluloid, Tinten, Leim, die lichtempfindliche Schicht der photogr. Platten; auch die Zeugfärberei, Gerberei, das Reinigen der Abwässer (S. 88), ferner das Erhärten von Gips, Mörtel, Zement ist mit kolloiden Vorgängen verbunden u. ebenso im Haushalt die Darst. von Butter, Schlagsahne, Mayonaisen usw.

### 1. Flüssige kolloide Lösungen.

Diese lassen, analog molekularen flüss. Lös., die disperse Phase nicht beim Filtrieren durch ungeleimtes Papier, Tonplatten usw. entfernen, hingegen gelingt deren Trennung, im Gegensatz zur molekulardispersen Phase, beim Filtrieren durch Kollodiumhaut (sog. Ultrafilter) u. auch eine Trennung versch. großer Kolloidteilchen ist auf solche Art möglich geworden.

Sie zeigen im Gegensatz zu molekulardispersen Lös. sehr geringe Diffusions-, bzw. Dialysationsfähigkeit u. dementspr. nur sehr kleinen osmot. Druck, keine Siedepunkterhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung, woraus sich für die kolloiddisperse Phase ein sehr hohes Molekelgew. ergibt, was eine Folge des Zusammentritts einzelner Mol. zu größeren Aggregaten ist



(Methode der Trennung der molekulardispersen Phase von der kolloiddispersen Phase durch Dialyse s. S. 69); halbdurchlässige Membranen (sog. Überultrafilter, S. 69) aus anorg. Gallerten darstellbar, lassen auch molekulardispersen Phasen nicht hindurch.

Kolloid- sowie feindisperse Teilchen u. deren Dispersionsmittel sind meist elekt. geladen u. zwar entgegengesetzt, worauf die Erscheinung beruht, daß sich die dispersen Teilchen nicht nach dem Gesetz der Schwere zu Boden setzen; als Ursache der elekt. Ladung ist wohl meist die Reibung zwischen Kolloid u. Dispersionsmittel zu betrachten.

Infolge seiner feinen Verteilung berührt jedes Kolloid das Dispersionsmittel mit enormer Oberfläche; je feiner die suspendierten Kolloide sind, desto größer ist diese u. um so ausgeprägter sind alle Eigensch., die von der Oberfläche abhängen; daher zeigen Kolloide die Eigensch. der Adsorption (auch Sorption genannt) in hohem Grade; da die Oberflächenenergie die Oberfläche zu verkleinern sucht, ballen sich Kolloide leicht zusammen, bzw. schrumpfen (S. 88); Emulsoide (s. unten) haben in kolloider Lös. meist kleinere Oberflächenspannung wie Suspensioide u. bilden daher leicht Schäume, d. h. heterogene Systeme, deren disperse Phase gasförmig u. deren Dispersionsmittel flüssig ist.

Einige Schwermetalle, z. B. Gold, Platin, zeigen in ihrer kolloiden Lös., selbst bei großer Verdünnung, katalysierende Eigensch. u. heißen auch anorg. Fermente, da sie wie org. Fermente, die ebenfalls meist Kolloide sind, durch manche Gifte in ihrer Wirkung geschwächt werden.

Aggregate von Mol., wie sie in kolloid. Lös. auftreten, können im Gegensatz zu freien Mol. in keiner best. Formart vorhanden sein; die Unterscheidung der Stoffe als Kolloide u. Kristalloide könnte zur Annahme führen, daß Kolloide amorphe Stoffe sind aber, die Untersuchungen mit Röntgenstrahlen zeigen, daß die meisten Kolloide (u. auch die amorphen Stoffe) Kristallstruktur haben, die sich aber auf anderen Wegen nicht erkennen läßt (s. S. 58, 5).

In flüss. Dispersionsmitteln vorhandene feste Kolloide heißen Suspensionskolloide oder Suspensioide (z. B. solche der Metalle, deren Sulfide, Hydroxyde u. Salze), darin vorhandene flüss. Kolloide heißen Emulsionskolloide oder Emulsoide (z. B. Eiweiß, Leim, Agar, Stärke, Kautschuk, Kollodium); Emulsoide machen kolloide Lös. dickflüssiger (viskoser).

Flüss. kolloide Lös. heißen Sole (verwirrend oft auch nur das gelöste Kolloid), bzw. nach der Natur des Dispersionsmittels, Organosole, Hydrosole, Alkosole usw.; enthalten die suspendierten Teilchen noch mech. gebundenes Dispersionsmittel so heißen sie hydratisiert oder solvatisiert; aus flüss. Lös. abgeschiedene kolloiddisperse oder grobdisperse Stoffe heißen Gele (gelatus erstarrt) u. können als Pulver, Flocken, härtere oder weichere Gallerten auftreten; nach der Natur des Dispersionsmittels, aus dem sie abgeschieden wurden, heißen sie Hydrogele, Alkogelee usw.; die Überführung eines Geles in kolloide Lös. heißt Peptisation.

Feste Hydrogele sind viele org. Naturprodukte, z. B. die Hauptteile der Lebewesen, die Zellulose, die Harze, versch. anorg. Naturstoffe, z. B. Ton, Ackererde, viele Silikatminerale, Kieselsäuren (Opal, Achat, Zeolithe usw.), dann chem. Produkte, z. B. Seife, Galalith, Bakelit.

## 2. Ausflockung u. Gallertbild. flüss. kolloider Lösungen.

Die meisten Kolloide sind nur in Lös. darstellbar u. verlieren, daraus abgeschieden, durch Aggregation der Teilchen den Kolloidcharakter (irreversible Kolloide), während manche Kolloide auch nach dem Abscheiden (Ausflocken) den Kolloidcharakter behalten (reversible Kolloide), was darauf beruht, daß im Koagulum kein Zusammentreten zu größeren Mol. erfolgt (S. 88).

Emulsoide sind leichter reversibel, schwerer fällbar durch Elektrolyte u. stabiler wie Suspensioide u. übertragen ihre Stabilität auf letztere; Suspensioide sind meist irreversibel u. lassen sich rasch u. frei vom Dispersionsmittel abscheiden, während Emulsoide sich langsam abscheiden u. dann stets noch vom Dispersionsmittel enthalten.



Das Ausflocken, d. h. die Abscheidung der Kolloide aus ihren Lös. kann auf versch. Wegen erfolgen; unterwirft man die Lös. der Elektrolyse (hier Elektroosmose oder Kataphorese genannt), so scheiden sich die Kolloide aus u. wandern zur Anode oder Kathode; es findet hier aber nicht wie bei wäss. Lös. der Elektrolyte Bild. von Anionen u. Kationen statt, sondern man muß annehmen, daß Kolloid u. Lösungsmittel durch gegenseitige Reibung entgegengesetzt elekt. geladen werden (S. 82,3).

Viele Lös. scheiden beim Aufbewahren, Erhitzen oder starkem Abkühlen die Kolloide ab, ferner beim Zentrifugieren, Schütteln mit adsorbierenden Stoffen, auf Zusatz geringer Mengen von Elektrolyten, d. h. von deren Ionen, wobei sich die Sole um elekt. entgegengesetzt geladene Ionen oder Sole (s. unten) in so großer Zahl sammeln, daß grobdispers Teilchen ausfallen; auch Enzyme (eine der Ursachen, daß diese leicht unwirksam werden) sowie Licht u. Radiostrahlen fällen; dabei werden die Kolloide entweder grobdispers in Flocken ausgeschieden u. können durch Filtration getrennt werden oder best., nicht zu verd. Lös. erstarren zu Gallerten (S. 89).

Kolloide können sich gegenseitig fällen, wenn ihre Sole entgegengesetzt elekt. geladen sind (s. oben); z. B. gibt Abwasser mit kolloider Eisenhydroxydlös. eine klare Lös., da die neg. Abwasserkolloide und die pos. Eisenhydroxydkolloide eine neutrale unlösl. Adsorptionsverb. bilden (S. 86).

Andererseits kann aber auch die Fällung mancher anorg. Kolloide aus ihren Lös. durch Schutzkolloide verhindert werden, welche org. Emulsoide sind; Schutzkolloide können auch bewirken, daß gefällte Kolloide ihre Eigensch. als solche behalten; ihre Wirkung beruht darauf, daß sie die ausfallenden Teilchen umhüllen u. so verhindern, daß sie zu grob dispersen Teilchen zusammentreten; z. B. fällt beim Mischen einer Lös. von Silbernitrat u. Kaliumbromid kein Silberbromid, sondern es bleibt kolloid gelöst, wenn beide Lös. etwas Leim enthalten (Darst. fotogr. Platten S. 89).

Auch beim raschen Abfiltrieren einer kolloid. Lös. durch eine Kollodiumhaut (S. 86) kann man auf dieser reversible Kolloide ansammeln.

Anwesende Schutzkolloide ermöglichen auch meist das Abdampfen von kolloider Lös. zur Trockne, wobei der Rückstand seine kolloide Dispersität behält u. daher leicht wieder in kolloide Lös. übergeht; z. B. ist das feste, leicht kolloid lösl. Kollargol u. Lysargin kolloides Silber, das ein Schutzkolloid enthält, Schutzkolloide flocken von selbst nur schwer oder gar nicht aus.

Natürliche feste org. Kolloide geben direkt zähflüss. (viskose) Lös. u. werden daraus nicht in Flocken gefällt, sondern erstarren beim Erkalten zu weichen, elastischen Massen, den Gallerten, welche noch vom Dispersionsmittel mech. gebundene Teile enthalten; auch manche anorg. kolloide Lös. können Gallerten abscheiden, z. B. die Lös. von Kiesel- oder Zinnsäuren in Alkalilauge auf Zusatz von Säuren; die Eigensch. der Gallerten sind von großer Bedeutung für die Erklärung physik. u. chem. Vorgänge im Tierkörper.

Gallerten vereinigen in sich die Eigensch. fester u. flüssiger Stoffe, behalten bei einem Wassergehalt von über 90 Prozent noch Form u. Elastizität u. können andererseits unter langsamer Deformation fließen.

Gallerte bilden sich auch durch Quellung der betr. festen Kolloide beim Zusammenbringen mit einer best. Flüss. oder mit deren Dampf auf kurze Zeit, wobei beträchtliche Volumzunahme der Kolloide erfolgt, so z. B. bei Befeuchtung von Kautschuk mit Benzol, von Eiweiß, Stärke, Gelatine usw. mit W.

Quellung ist Übergang zur kolloiden Lös. u. der umgekehrte Vorgang der Synaeresis, indem zuerst ein Teil des quellenden Stoffes in Lös. geht u. diese dann vom ungelösten Teil gebunden wird; Gallerten sind durchlässig für molekulare Lös., nicht aber für kolloide Lös.; es gibt auch Quellung hemmende Stoffe, z. B. Alkohol, Zucker, viele Salze, sowie Quellung fördernde Stoffe, z. B. Basen, Säuren; während ausgeflockte Kolloide meist nur unter best. Bedingungen wieder kolloide Lös. geben, tun dies Gallerten leicht, da hier die kolloiden Teilchen nur verklebt sind (S. 86).

Bezieh.

I

denen

Konden

Stoffen

1

entsteh

Bariur

kolloid

Dialyse

oder u

nichtke

2

3

bilden,

stehene

kolloid

Z

Salzen

sator e

E

entsteh

4

indem

drühte

aus zer

beigem

auf sel

zum T

5

sionsm

loid. M

Schutz

I

charak

sind il

nehme

sein; g

1

von S

meiste

u. Bo

kolloid

Modif.

der S

Schwe

farbt,

Silber

Tabak

sation

der G

Bezi

festge



### 3. Darstellung flüss. kolloider Lösungen.

Dieselbe erfolgt entweder durch Dispersionsmethoden (s. unten), bei denen man von nichtdispersen oder grobdispersen Stoffen ausgeht, oder durch Kondensationsmethoden (s. unten), bei denen man von molekulardispersen Stoffen ausgeht. Die gebräuchlichen Methoden sind folgende:

1. Beim Mischen sehr verd. Lös. best. Verb. kann an Stelle eines sonst entstehenden Niederschlags eine kolloide Lös. desselben entstehen, z. B. aus Bariumchlorid u. Natriumsulfat eine Lös. die das sonst ganz unl. Bariumsulfat-kolloid gelöst enthält u. aus der man das Nebenprodukt Natriumchlorid durch Dialyse entfernen kann (s. unten 3); Kolloide entstehen aus sehr verd. Lös. oder aus sehr konz. Lös. (hier meist als Gele), während aus Lös. mittlerer Konz. nichtkolloide Abscheidungen entstehen (Gesetz von Weimarn).

2. Natürliche Hydrogele löst man direkt in Wasser.

3. Chem. dargestellte, in W. unl. Hydrogele (S. 87) können kolloide Lös. bilden, wenn man bei deren Darst. Elektrolyte fern hält oder die dabei entstehenden Elektrolyte rasch entfernt; jedoch wird in manchen Fällen die Bild. kolloider Lös. durch sehr geringe Mengen eines Elektrolyten begünstigt.

Z. B. lösen sich Silicium-, Aluminium- u. Eisenhydroxyd kolloid in versch. Salzen; unterwirft man diese Lös. der Dialyse, so bleibt schließlich im Dialysator eine kolloide salzfreie Lös. der betr. Stoffe zurück (S. 69).

Beim Leiten von Schwefelwasserstoff in gelöste arsenige Säure bleibt das entstehende Arsentrisulfid kolloid gelöst u. fällt erst durch Säuren aus.

4. Kolloide Lös. der Metalle erhält man durch deren elekt. Zerstäubung, indem man zwischen zwei in das betr. Dispersionsmittel getauchten Metalldrähten den elekt. Flammenbogen erzeugt, wobei das Metall von der Kathode aus zerstäubt wird u. sich zum Teil kolloid löst; durch Filtrieren entfernt man beigemengte Metallteilchen; bei Einw. vieler Reduktionsmittel in der Kälte auf sehr verd. Lös. der Schwermetallsalze bleiben die entstandenen Metalle zum Teil kolloid gelöst; z. B. erhält man so kolloide Goldlös.

5. Durch Zusatz geringer Mengen von Schutzkolloiden (S. 88) zum Dispersionsmittel wird die Bild. von nach den Methoden 3 sonst nicht darstellbaren kolloid. Metallös. ermöglicht, ferner kann man aus solchen Lös. die Metalle nebst den Schutzkolloiden als feste, reversible Kolloide abscheiden, die med. Anw. finden.

### 4. Feste u. gasförmige kolloide Lösungen.

Dieselben sind wenig erforscht, denn sie zeigen nur einzelne solcher charakt. Eigensch., welche das Studium flüss. kolloider Lös. erleichtern; z. B. sind ihre kolloiden Teilchen mit dem Ultramikroskop zu erkennen u. mit zunehmender Dispersionsgröße derselben können sie opaleszierend oder trübe sein; gasförmige Lös. haben auch die Unfähigkeit der Diffusion (S. 69).

Feste kolloide Lös. sind viele Hydrogele (S. 87), die Blaufärbung von Steinsalz bewirkt kolloid verteiltes Natrium u. ebenso die Färbung der meisten Mineralien, Goldpurpur, Edelsteine, Gläser (Rubinglas), Phosphorsalz- u. Boraxperlen durch kolloidverteilt Metall; die Leuchtsteine enthalten kolloide Metallsulfide, manche Stahlsorten kolloide Eisenkarbide, die versch. Modif. der roten Phosphors sind kolloide Lös. derselben ineinander, die Färbung der Schwefelröhrchen u. des Ultramarins wird anscheinend von kolloidem Schwefel verursacht, da dieser viele Salze u. org. Flüss. rot, grün oder blau färbt, die fotogr. Platten haben eine Schicht aus einer kolloiden Lös. von Silberhaliden in Gelatine oder Kollodium.

Gasförmige kolloide Lös. treten auf als kosmischer Staub, Ofen-, Tabak-, Salmiakrauch, ferner als Wolken u. Wassernebel, deren Kondensationsprodukt der Regen ist, u. als Gasnebel, welche bei der kritischen Temp. der Gase sichtbar werden (S. 65).

### Beziehungen der physik. Eigenschaften zusammengesetzter Stoffe zu ihrem Mol.-Gew. u. Molekelaufbau.

Nachdem die Physik die entspr. spezif. Eigensch. der Verb. quantitativ festgestellt hat, benutzt die physik. Chemie diese Eigenschaftsgrößen, um

n Lös.  
rolyse  
ch die  
nicht  
ndern  
eibung

ühlen  
enden  
Ionen,  
ole (s.  
; auch  
cht u.  
ers in  
best.,

gesetzt  
oxyd-  
Eisen-

le aus  
ldoide  
ensch.  
enden  
en zu-  
alium-  
e Lös.

dium-  
n von  
behält  
kolloid  
thält,

ös. u.  
en zu-  
sions-  
e Lös.  
en in  
großer  
er.

e, be-  
izität

beim  
Zeit,  
ntung

rgang  
ht u.  
lässig  
hem-  
stoffe,  
best.  
er die



deren Beziehungen zur Zusammensetzung, Mol.-Größe u. Konstit. der betr. Verb. zu ermitteln.

Aus der Kenntnis der Abhängigkeit der Eigenschaftsgrößen der Verb. von Mol.-Gew. u. Konstitution kann man andererseits die Eigenschaftsgrößen zu Schlüssen auf Mol.-Gew. u. Konstitution der Verb. benutzen.

Bei Verb. lassen sich in Bezug auf Zusammensetzung, Gewicht u. Aufbau der Mol. folgende drei Gruppen von physik. Eigensch. unterscheiden:

1. **Additive Eigensch.;** dieselben sind nur abhängig von der Art u. der Anzahl der Atome in der Mol. der Verb., lassen sich also durch Summierung der Eigenschaftswerte der Atome berechnen. Hierher gehört z. B. das Mol.-Gew., die Mol.-Wärme, das Mol.-Volum, die molekulare Verbrennungswärme u. Refraktion, die spezif. Wärme fester Verb.

2. **Kolligative oder molare Eigensch. (colligare verknüpfen);** dieselben sind nur vom Mol.-Gew. abhängig, also unabhängig von der Art u. Anzahl der Atome u. von deren Anordnung in der Mol., so daß sie für die Mol.-Gew. aller Stoffe gleiche Größe besitzen u. daher zur Best. des Mol.-Gew. derselben dienen können. Hierher gehört z. B. die molekulare Oberflächenenergie, das Gasvolum, der molekulare osmot. Druck.

3. **Konstitutive Eigensch.;** dieselben sind außer von der Art u. Anzahl der Atome auch von deren Anordnung in der Mol. bedingt, so daß man von den konstit. Eigensch. auf die Konstitution der betr. Verb. schließen kann. Hierher gehört Lichtbrechung, Lichtzerstreuung, Lichtdrehung, Lichtabsorption, Fluoreszenz, Farbe org. Verb., Isomerie.

### 1. Kristallgestalt.

Jeder best. krist. Stoff hat eine, zuweilen mehrere Kristallformen, die, unter Berücksichtigung etwaiger Isomorphie, seine Erk. unterstützen.

Die Kristallgestalten isomerer Stoffe sind stets verschieden; bei Kohlenstoffverb. ist deren Kristallgestalt eines der wichtigsten Kennzeichen, da nur wenige derselben Isomorphismus zeigen.

Beziehungen der Kristallgestalt der Elemente u. Verb. zur Lichtbrechung s. S. 59, zur Lichtbeugung S. 59, zur Lichtdrehung S. 59.

Beziehungen der Kristallgestalt der Verb. zu ihrer Konstit. S. 23 u. 57.

### 2. Schmelzpunkt und Siedepunkt.

Der Schmelzpunkt (bzw. Erstarrungspunkt, S. 52) ist für jeden krist., unzersetz schmelzenden Stoff, der Siedepunkt für jeden unzersetzt siedenden Stoff eine best. Größe u. daher für dessen Erk. u. als Zeichen seiner Reinheit wichtig; jedoch ist die Möglichkeit vorhandener fester oder flüss. Lös. mit konst. Schmelz- oder Siedepunkt (S. 72 u. 73) zu berücksichtigen.

Isomere u. polymere Verb. haben versch. Siede- u. Schmelzpunkte.

Schmelzpunkte org. Verbind. lassen häufig Schlüsse auf deren Konstitution ziehen; z. B. ist deren Schmelzpunkt meistens um so niedriger, je einfacher die Mol. aufgebaut ist; daher ist z. B. bei isomeren organ. Verb. der Schmelzpunkt um so höher, je mehr Seitenketten dieselben enthalten.

In homologen Reihen org. Verb. gleicher Konstitution ist der Schmelzpunkt der einander folgenden Glieder mit gerader Anzahl von C-Atomen höher wie bei Gliedern mit ungerader Anzahl; ferner fällt bei ersteren der Schmelzpunkt, bei letzteren steigt er; z. B. schmilzt  $C_4H_{10}O_4$  bei  $182^\circ$ ,  $C_3H_8O_4$  bei  $98^\circ$ ,  $C_6H_{16}O_4$  bei  $148^\circ$ ,  $C_7H_{18}O_4$  bei  $106^\circ$  usw.

Bezieh.

Si  
der K  
für jed  
von 18-  
höher a  
punkt r  
druck,

D  
eine bes  
ist dass  
schwanl  
Temp.:

D  
s. S. 20

D  
auf ein  
d. h. da  
also au

D

Dicht

S  
regeln  
Molek

M  
Gramm  
das Vo

sind, w  
wie Gr

auch M

M  
bzw. A  
dividi

1,63 g

0,74 g

0,59 g

Oder n  
seinem

1,0 g C

Temp.  
deren 2  
näher

Molek  
bei de  
liche  
fläche



Die Schmelzwärme (S. 52) wächst bei org. Verb. mit deren Mol.-Gew. Siedepunkte sind wichtige Hilfsmittel zur Erforschung der Konstit. org. Verb. Z. B. zeigen Verb. mit gleicher Atomverkettung für jeden Eintritt einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe in eine Mol. eine Siedepunktserhöhung von  $18-22^\circ$ ; der Siedepunkt liegt bei isomeren Verb. mit normaler C-Kette höher als bei solchen mit verzweigter; in homologen Reihen steigt der Siedepunkt mit Zunahme der Glieder an Kohlenstoffatomen; Siedepunkt, Dampfdruck, Gefrierpunkt sind bei äquimol. Lös. gleichgroß.

### 3. Spezifisches Gewicht.

Das spezif. Gew. ist für jeden Stoff u. für jede Formart desselben eine best. Größe u. daher zur Erk. seiner Reinheit wichtig; bei isomeren Verb. ist dasselbe versch. u. ebenso bei allotropen Elementen, bei einzelnen Metallen schwankt es etwas, je nach deren Bearbeitung; da das spezif. Gew. von der Temp. abhängt, so bezieht man es meist auf die Temp. von  $15^\circ$ .

Das spezif. Volum oder Grammvolum (Berechnung für Gase s. S. 26.7) gibt das Volum an, welches 1 g eines Stoffes in cem einnimmt.

Das spezif. Gew. fester u. flüss. Stoffe gibt deren Gew. in Bezug auf ein gleichgroßes Volum W. als Einheit an u. zwar in Bezug auf 1 cem W. d. h. das spezif. Gew. gibt hier das Grammgew. von 1 cem der betr. Stoffes, also auch seine Dichte (d) an; das Grammvolum ist also  $1/d$ .

Das spezif. Gew. (Volumgew., Dampfichte, Gasdichte) u. die Dichte gasförmiger Stoffe sind versch. Begriffe (s. S. 64).

Spezif. Gew. u. spezif. Volum einer Verb. zeigen keine regelmäßigen Beziehungen zu deren Eigensch., hingegen das Molekelvolum.

Molekelvolum oder Molvolum heißt das Volum, welches die Grammolekel einer Verb. oder eines Elements einnimmt, Atomvolum heißt das Volum welches das Grammatom eines Elements einnimmt; beide Größen sind, wie das spezif. Gew., für die drei Formarten eines Stoffes, verschieden; wie Grammolekel u. Grammatom nur relative Gewichtsgrößen angeben, so auch Molekelvolum u. Atomvolum (s. S. 17 u. S. 26).

Man erhält diese Größen für jeden best. Stoff, indem man dessen Molekel- bzw. Atomgew. durch sein spezif. Gew. (also bei Gasen durch sein Litergew.) dividiert, z. B.:

1,63 g Chlorwasserstoff(gas) : 1,0 cem = 36,4 g : x cem (x = 22,4 Liter = Mol.-Volum)

0,74 g Äthylalkohol (flüssig) : 1,0 cem = 46,0 g : x cem (x = 62,0 cem = Mol.-Volum)

0,59 g Lithium (fest) : 1,0 cem = 7,0 g : x cem (x = 11,9 cem = Atom-Volum)

Oder man erhält diese Größen, wenn man das Mol.-Gew. des betr. Stoffes mit seinem Grammvolum multipliziert, z. B.:

1,0 g Chlorwasserstoff: 614 cem = 36,4 g : x cem (x = 22,4 Liter = Mol.-Volum).

Das Molekelvolum kann bei flüss. org. Verb., wenn man sie bei best. Temp., z. B. bei ihren Siedepunkten vergleicht, mitunter Aufschlüsse über deren Konstitution geben. Z. B. zeigen homologe Reihen org. Verb., für jede Zunahme einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe eine Zunahme des Molekelvolums von annähernd 22 (Äthylalkohol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , Molekelvolum 62, Propylalkohol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , Molekelvolum 84 usw.). Isomere org. Verb. haben ein versch. Molekelvolum.

### 4. Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung nimmt in homologen Reihen org. Verb. bei deren Siedepunkten mit dem zunehmenden C-Gehalt regelmäßig ab; ähnliche weitergehende Beziehungen ergibt eine aus dem Mol.-Gew. u. der Oberflächenspannung ableitbare Funktion, welche gehobene Molekelzahl heißt.

r betr.

Verb.  
größen

l. Auf-  
eiden:

er Art

Sum-  
t z. B.  
rbren-

pfen);

er Art

für die

Mol.-  
Ober-

Art u.

so daß

ließen

Licht-

n, die,

ver-  
wich-

Licht-

9.

u. 57.

jeden

rsetzt

seiner

flüss.  
tigen.  
te.

deren

triger,  
Verb.

alten-  
melz-  
höher  
melz-  
si  $98^\circ$



Die Oberflächen- oder Kapillaritätskonstante (S. 62) zeigt verwickelte Beziehungen zum Mol.-Gew. u. zum Aufbau der Mol.

Sie ist beim Schmelzpunkte gewisser Salze abhängig von der Anzahl der Metallionen in der Mol. derselben u. gestattet daher Schlüsse auf die Größe des Mol.-Gew. dieser Salze bei ihrem Schmelzpunkt, also auf etwaige Assoziation von deren Mol.; eine Abnahme der Konstante deutet auf Zunahme des Mol.-Gew.; man kann also für Flüss. von bekanntem Mol.-Gew. die Größe einer etwa vorhandenen Assoziation ihrer Mol. feststellen.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei Flüssigkeitsmol. häufig Assoziation eintritt, d. h. häufig sind die Mol. einer Flüss. ein Vielfaches der Mol. desselben Stoffes in Gasform; es tritt also Polymerisation der Mol. ein, aber die Polymerisationsprodukte sind hier nicht wie bei polymeren Verb. isolierbar.

### 5. Spezifische Wärme.

Die spezif. Wärme (Wärmekapazität, S. 23) ist für allotrope Modif. sowie jede Formart versch., für isomere Verb. aber meist gleich.

Berechnet man die spezif. Wärme eines festen Elements auf sein Atomgew., so erhält man dessen Atomwärme, berechnet man die spezif. Wärme einer festen anorg. Verb. auf ihr Mol.-Gew., so erhält man deren Molekelwärme; diese ist gleich der Summe der Atomwärmen der die betr. Verb. bildenden Elemente.

Atom- u. Molekelwärme können zur Best. des Atomgew. dienen, die Molekelwärme der Gase zur Best. der Zahl der Atome in der Mol. (S. 22 u. 24).

### 6. Lichtbrechung.

Jeder durchsichtige Stoff zeigt ein best. Lichtbrechungsvermögen u. der Quotient aus dem Sinus des Brechungswinkels ( $r$ ) in den Sinus des Einfallswinkels ( $i$ ) ist für jeden Stoff eine konstante Größe, welche Brechungsexponent, Brechungskoeffizient oder Brechungsindex ( $n$ ) heißt:  $\sin i / \sin r = n$  (Brechungsgesetz von Snellius); derselbe ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Charakter. der Stoffe u. zur Prüfung auf ihre Reinheit.

Der Brechungsexponent ändert sich mit Temp. u. Formart der Stoffe, wobei Änderung der Formart mit Änderung des spezif. Gewichtes zusammenhängt; um diese Einflüsse auszuschalten, berechnet man für Gase u. Flüss. mit der Eijkmanschen oder Lorentz-Lorenz'schen Formel aus dem Brechungsexponenten u. des bei gleicher Temp. best. spezif. Gew. der Verb. das spez. Brechungsvermögen (die Brechungskonstante), welche nur von der chem. Natur von 1 g des betr. Stoffes abhängt.

Diese Brechungs- oder Refraktionskonstante ergibt sich aus  $n^2 - 1/n^2 - 2 \times 1/d$ , wobei  $1/d$  das Volum ist, welches 1 g. des Stoffes einnimmt.

Das Produkt aus dem spez. Brechungsvermögen eines Elements mit dessen Atomgew. heißt Atomrefraktion, aus dem spezif. Brechungsvermögen einer Verb. mit deren Mol.-Gew. Molekelrefraktion.

In flüss. org. Verb., die sich um je eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe in der Mol. unterscheiden, wächst die Molekelrefraktion für jede  $\text{CH}_2$ -Gruppe um etwa 4,5 Einheiten, wird aber für jede Doppelbindung zweier C-Atome um 1,8 Einheiten, für jede dreifache Bindung um 2,2 Einheiten erhöht, so daß eine Molekelrefr., welche größer gefunden wird wie die berechnete, das Bestehen mehrfacher Bindung zwischen C-Atomen in der betr. Mol. zeigt.

Die Molekelrefraktion flüss. org. Verb., sowie aller gasförm. Verb., entspricht der Summe der Atomrefraktionen der sie bildenden Elemente. Man kann daher aus Molekelrefraktionen org. Verb. von bekannter Zusammensetzung auf deren Konstitution schließen, indem man die Summe der Atomrefraktionen berechnet und aus etwaigen Abweichungen von der durch den Versuch gefundenen Molekelrefraktion auf die Konstit. schließt.

Auch zur Prüfung auf Reinheit von Verb. bekannter Konstit. kann die Refraktionskonstante dienen, indem die bei Berechnung und durch direkten Versuch gefundenen Zahlen bei reinen Verb. nahezu übereinstimmen müssen.



Aus dem spezif. Brechungsvermögen einer Mischung zweier Flüss., bzw. einer Lös., kann man, wenn man ihre Zusammensetzung, sowie das spez. Brechungsvermögen des einen Stoffes kennt, das des anderen Stoffes berechnen; andererseits kann man aus einer flüss. Mischung mehrerer Stoffe, deren spez. Brechungsvermögen festgestellt wurde, die Gewichtsverhältnisse der Stoffe berechnen, wenn das spez. Brechungsverm. jedes derselben bekannt ist.

### 7. Lichtdrehung.

Viele Verb. zeigen Lichtdrehung, d. h. sie drehen die Schwingungsebene eines durch sie gehenden polarisierten Lichtstrahls nach rechts oder links u. heißen dementspr. rechts- oder linksdrehend u. allgemein optisch aktiv oder opt. drehend oder zirkularpolarisierend (s. Stereoisomerie).

Nur eine kleine Anzahl von Verb. tut dies im krist. Zustande u. diese verliert ihre opt. Aktivität beim Übergang in den flüss. oder gelösten Zustand, so daß ihre opt. Aktivität nicht vom inneren Aufbau der Mol., sondern nur von deren gegenseitiger Lage abhängen kann.

Man nimmt an, daß hier die Lichtdrehung nach rechts oder links durch Anordnung der Mol. selbst in der Art der Stufen einer nach rechts oder links ansteigenden Wendeltreppe bedingt wird.

Bei den vielen org. Verb., welche in flüss. oder gelösten, oder falls sie unzersetzt vergasbar sind, auch in diesem Zustande optisch aktiv sind, muß die Lichtdrehung durch best. gegenseitige Lagerung der Atome in der Mol. bedingt sein, da hier die Mol. frei beweglich sind.

Eigentlich müßten diese Stoffe auch im festen Zustande opt. aktiv sein; daß dies nur vereinzelt beobachtet wurde, liegt daran, daß das Drehungsvermögen in den für die Durchsichtigkeit notwendigen sehr dünnen Kristallplatten der betr. Stoffe für die Wahrnehmung zu schwach ist.

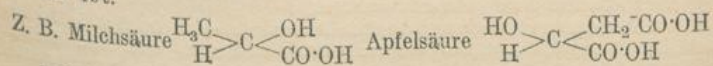
Die Lichtdrehung org. Verb. gestattet insofern einen Schluß auf deren Konstit., als solche Verb. ein oder mehrere asym. C-Atome in der Mol. enthalten, bzw. die Mol. einen asym. Aufbau haben müssen; aber man darf daraus nicht schließen, daß asym. C-Atome auch stets opt. Aktivität bedingen oder daß das Umgekehrte der Fall ist.

Beim Übergang einer Verb. mit kettenförm. C-Atomen in eine solche mit ringförm. C-Atomen findet starke Vermehrung der Lichtdrehung statt.

Man kann opt. aktive Verb. nicht künstlich herstellen; man erhält sie nur aus Naturprodukten oder durch Gärungsvorgänge aus anderen bereits opt. akt. Verb. oder durch Spaltung der oft auch synth. darstellbaren opt. inakt. Razaemmodif. (s. Stereoisomerie).

#### a. Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

Alle org. Verb., welche geschmolzen, gelöst oder gasförmig optisch aktiv sind, besitzen in der Molekel mindestens ein asym. Kohlenstoffatom, d. h. ein C-Atom, welches mit vier unter sich ungleichartigen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist.



Bei Anordnung der vier gebundenen Atome oder Atomgruppen in den drei Richtungen des Raumes ergibt sich für solche Mol. eine Figur, welche



keine Symmetrieebene hat (S. 86,4), weshalb das in der Mitte der Figur stehende Kohlenstoffatom „asymmetrisches“ heißt; durch die räumliche Anordnung der gebundenen Atome usw. entweder in einer Reihenfolge nach rechts oder nach links läßt sich die Rechts- oder Linksdrehung der Mol. erklären (S. 93).

Auch Selen, Schwefel, Cobalt, Chrom, Zinn, Silicium u. fünfwert. Stickstoff, können mit org. Atomgruppen als asym. Atome auftreten; einige opt. aktive org. Verb. von ringförmiger Struktur besitzen zwar kein asym. C-Atom, aber ihr Auftreten in enantiomorphen Krist. zeigt, daß der Bau ihrer Mol. asymmetrisch ist.

Opt. aktive org. Verb. mit einem asym. C-Atom können noch in einer opt. inakt. Modif. auftreten, welche in die beiden opt. akt. Modif. spaltbar ist; opt. akt. org. Verb. mit paaren asym. C-Atomen können neben solchen inakt. spaltbaren Modif. noch in akt. Modif. auftreten, welche nicht spaltbar sind; Erklärung dieser Erscheinungen u. allgemeines über Darst., Trennung u. Umwandlung dieser Modif. s. Stereoisomerie.

Die Größe der Lichtdrehung oder Zirkularpolarisation (der Drehungswinkel) ist für jede Verb. eine konstante Größe u. daher wichtig zur Charakterisierung der betr. Verb. u. zur Prüfung auf deren Reinheit, sowie zur quant. Best. einer in einer opt. inakt. Flüss. gelösten opt. akt. Verb. (s. unten).

Die Größe der Lichtdrehung einer flüss. Verb. (bezw. einer in einer opt. inakt. Flüss. gelösten flüss. oder festen opt. akt. Verb.) ist außer von der chem. Natur abhängig von der Menge in der Raumeinheit (also auch von der Formart), von der Temp. u. der Länge der durchstrahlten Schicht, sowie von der Wellenlänge der hindurchgehenden Lichtstrahlen.

Beimengungen zum Lösungsmittel können Größe u. Art der Lichtdrehung beeinflussen; z. B. vervierfacht Borsäure das Drehungsvermögen der Weinsäure, viele Aminosäuren haben in saurer Lös. eine entgegengesetzte Drehung wie in alkal. Lös.; die Lös. vieler Kohlenhydrate zeigen eine Änderung der Drehungsgröße (Mutarotation), u. zwar frisch bereitet meist eine Abnahme (Halbrotation), seltener eine Zunahme (Multirotation), die nach eintägigem Stehen konstant werden.

Zur Best. der Größe der Lichtdrehung bezieht man diese bei flüss. Verb. auf eine Schicht von 0,1 m Länge bei 20° Temp. u. nennt den Drehungswinkel, welchen diese Schicht hervorbringt, „Drehungsvermögen“.

Man berechnet dieses, da es von der Menge der betr. Verb. in der Raumeinheit abhängt, so, als wenn 1 cc m der Flüss. 1 g der betr. Verb. enthalten würde u. nennt das so berechnete Drehungsvermögen „Spezif. Drehung oder spezif. Drehungsvermögen oder Rotationskonstante“; Multiplikation derselben mit dem Mol.-Gew. ergibt die Molekelrotation.

Aus dem bekannten spezif. Drehungsvermögen einer Verb. kann man umgekehrt durch Messung des Drehungswinkels einer Lös., welche nur die betr. Verb. als opt. aktiv enthält, deren in der Lös. enthaltene Gewichtsmenge berechnen (Methode der raschen Best. von Zucker in Rübensaft, Harn usw.).

Bei festen Verb. oder in größerer Schicht undurchsichtigen flüss. Stoffen berechnet man aus deren mit einer best. Menge einer opt. inakt. Flüss. hergestellten Lös. den Drehungswinkel für eine 0,1 m lange Schicht der betr. Verb. u. aus diesem das spezif. Drehungsvermögen

#### b. Magnetische Lichtdrehung.

Während unter gew. Umständen nur Verb. mit asym. C-Atomen den polar. Lichtstrahl drehen, erlangen alle Stoffe, sofern sie durchsichtig sind oder in durchsichtigen Schichten herstellbar sind, diese Fähigkeit, sobald sie in ein magnetisches Feld gebracht werden.

Zwischen dieser elektromagnetischen Drehung u. der natürlichen Drehung besteht der Unterschied, daß die erstere beliebig als Rechts- oder Linksdrehung hervorgerufen werden kann, je nach der Lage der Magnetpole, bzw. der Richtung des elektr. Stromes. u. daß die Drehung aufhört, wenn die magnetischen bzw. elektrischen Einflüsse aufhören.

Bezieh. d

Da  
logen R  
1,023 Eh  
für jedeNu  
Verb., E  
der AtoLaf  
Prisma g  
u. komm  
also nach  
den Lich  
Spaltes aLaf  
Glasplatt  
spiegelnd  
gitter, bi  
beugt u.  
d. h. ma  
nebeneinAu  
zueinand  
denkt m  
man Ra  
darstellb  
Atome alGl  
glühende  
primierte  
u. geben  
(kontin  
setzung.Gl  
luminesz  
Wellenlä  
daher, w  
charak  
(SpektrZu  
festen o  
Bunsenb  
(Bogen  
welche  
spektrum  
elekt. FJe  
Verb.,  
beginn  
Spektr



Das molekulare magnetische Drehungsvermögen ist in homologen Reihen rein additiv, indem es für jede  $\text{CH}_2$ -Zunahme der Verb. um 1,023 Einheiten zunimmt, andererseits ist es aber auch konstitutiv, d. h. es hat für jede best. homologe Reihe einen best. Wert.

### 8. Lichtzerstreuung u. Lichtbeugung.

Nur Absorptionsspektren zeigen Beziehungen zu Aufbau der Mol. von Verb., Emissions- u. Röntgenspektren hingegen Beziehungen zum Aufbau der Atome (S. 40).

Läßt man weißes Licht, also Lichtstrahlen aller Wellenlängen durch ein Prisma gehen, so erfahren sie, je nach ihrer Wellenlänge eine versch. Brechung u. kommen nach Austritt aus dem Prisma nach Größe ihrer Wellenlängen, also nach ihren Farben nebeneinander zu liegen u. zeigen daher, wenn man den Lichtstrahl vor der Brechung durch einen Spalt gehen ließ, die Bilder des Spaltes als ein alle Farben des Lichtes enthaltendes Band, Spektrum genannt.

Läßt man weißes Licht durch ein Beugungsgitter gehen, d. h. durch eine Glasplatte mit sehr vielen eingeritzten Strichen (Strichgitter) oder von einer spiegelnden Metallfläche mit vielen eingeritzten Strichen reflektieren (Reflexionsgitter, bis 1700 Striche pro mm enthaltend), so werden die Lichtstrahlen gebeugt u. dadurch eine Trennung der Strahlen versch. Wellenlänge bewirkt, d. h. man erhält zu beiden Seiten eines weißen Spaltbildes je eine Reihe von nebeneinander liegenden Spektren (Gitterspektren).

Außer Strichgittern gibt es auch Kreuzgitter, deren Striche senkrecht zueinander verlaufen u. die dementspr. punktförmige Beugungsbilder geben; denkt man sich zahlreiche Kreuzgitter hintereinander aufgestellt, so erhält man Raumgitter, die sich wie Kreuzgitter verhalten müssen, aber nicht darstellbar sind; nach theoret. Anschauungen müssen aber in den Krist. deren Atome als äußerst feine Raumgitter angeordnet sein u. als solche dienen können.

#### a. Emissionsspektren.

Glühende feste Stoffe, also auch gew. leuchtende Flammen, ferner glühende flüss. Stoffe (z. B. glühende, geschmolzene Metalle) u. komprimierte glühende Gase senden Lichtstrahlen von allen Wellenlängen aus u. geben dementspr., wenn ihr Licht zerlegt wird, ein ununterbrochenes (kontinuierliches) Spektrum, unabhängig von ihrer chem. Zusammensetzung. Zur Zerlegung dienen in der Chemie meist Prismen.

Glühende Gase u. Dämpfe der Elemente u. anorg. Verb. (sowie auch lumineszierende Stoffe) senden nur Lichtstrahlen von ganz best. Wellenlängen aus, abhängig von ihrer chem. Zusammensetzung; sie geben daher, wenn ihr Licht zerlegt wird ein Emissionsspektrum, d. h. ein charakt. diskontinuierliches aus einigen oder vielen Strichen (Spektrallinien) bestehendes Spektrum.

Zur Untersuchung der Gase u. Dämpfe erhitzt man die zu prüfenden festen oder flüss. Stoffe, je nach dem Grad ihrer Flüchtigkeit entweder im Bunsenbrenner (Flammenspektrum) oder im elekt. Flammenbogen (Bogenspektrum) oder man läßt elekt. Funken zwischen Platinpolen, welche mit dem zu prüfenden Stoff bedeckt sind, überschlagen (Funkenspektrum); Gase bringt man in Plückerschen Röhren mit durchschlagenden elekt. Funken zum Glühen.

Jedes Element hat ein charakt. Spektrum u. ebenso jede Verb., vorausgesetzt, daß sie bei der Temp. wo sie zu leuchten beginnt noch beständig ist; im andern Falle erhält man die Spektren der Zersetzungsprodukte; z. B. zeigen die versch.



Salze eines Metalls das gleiche Spektrum wie die Dämpfe des freien Metalls. Die Spektren der gasförmigen Zersetzungsprodukte org. Verb. geben keinen sicheren Anhalt für deren qual. Zusammensetzung.

Die Spektrallinien treten für jeden best. Stoff an einer best. Stelle auf u. keine Linie verdeckt eine andere, so daß man jeden Stoff neben anderen erkennen kann (Spektralanalyse); alle bei der Vergasung zerlegbaren Verb. eines best. Elements liefern das Linienspektrum wie das freie Element.

Mittels der Spektralanalyse sind viele Stoffe, namentlich aber Elemente rasch aufzufinden, deren Nachweis durch andere analyt. Methoden nicht möglich ist, sobald es sich um geringe Mengen handelt; sie hat daher auch zur Entdeckung von Elementen geführt, welche nur spurenweise vorkommen, z. B. des Caesiums, Rubidiums, Galliums, Indiums, Thalliums u. der Edelgase; da bei der Spektralanalyse glühende Gase zur Untersuchung kommen, so läßt sich dieselbe auch auf die glühenden Himmelskörper ausdehnen.

Das Emissionsspektrum der Elemente besteht stets aus scharf begrenzten scharfen Strichen (Linienspektrum), während Verb. meist nur einseitig scharf begrenzte, breite Striche zeigen (Bandenspektrum); das Linienspektrum wird von schwingenden Atomen, das Bandenspektrum von schwingenden Mol. erzeugt, weshalb z. B. Wasserstoff als Funkenspektrum zuerst ein Bandenspektrum u. hierauf ein Linienspektrum zeigt, da seine Mol. zunehmend in Atome gespalten werden.

Mit der fotogr. Platte lassen sich auch Linien im ultravioletten Spektrum, durch besondere Methoden auch im ultraroten Spektrum nachweisen.

Unterschiede der Spektrallinien eines Elements im Funken- u. im Bogenpektrum s. period. System der Elemente.

Unter den Spektrallinien vieler Elemente befindet sich eine Anzahl, die in ihrem Aussehen miteinander größere Ähnlichkeit haben, weshalb man sie als Serienlinien, Serienspektren, Serien, bezeichnet; aus den Wellenlängen dieser Serienlinien lassen sich mathemat. Formeln ableiten, aus denen sich andererseits die Wellenlängen noch unentdeckter Linien berechnen lassen; so konnten z. B. nach der Balmer'schen Formel, unabhängig vom Versuch, alle Serienlinien des Wasserstoffs berechnet werden.

Unter den Spektrallinien der meisten Elemente gibt es einzelne, die besonders charakt. für das betr. Element sind u. daher zu dessen rascher Erkennen, z. B. die gelbe Linie des Natriums, die blauen Linien des Indiums Beziehungen d. Spektren d. Elemente zum Aufbau ihrer Atome s. S. 40.

#### b. Absorptionsspektren.

Läßt man ein kontinuierliches Spektrum gebendes Licht (also weißes Licht) durch farbige, durchsichtige, feste oder flüss. Stoffe (z. B. Glasplatten oder Flüss.) gehen u. erzeugt mit diesem Licht ein Spektrum, so erscheint nur noch der Teil desselben, welcher die Farbe der durchleuchteten Stoffe hat, da alle anderen Farben beim Durchgang absorbiert werden.

Viele durchsichtige, farbige feste u. flüss. Stoffe oder deren Lös. absorbieren aber von dem sie durchdringenden weißen Lichte best. Farben nicht vollkommen, sondern nur Teile derselben; läßt man daher Lichtstrahlen durch die betr. Stoffe oder deren Lös. u. dann durch ein Prisma gehen, so erhält man ein von vertikalen, dunklen Streifen unterbrochenes kontinuierliches Spektrum, das Absorptionsspektrum.

Lös. von nicht oder schwach farbigen Stoffen zeigen wesentliche Lichtabsorption nur für ultraviolette Strahlen.

Bezieh. d.

Der  
koeffizi  
Konstant  
man dies  
gestellt,  
Lösung d  
die letzte  
AnalyseAu  
Stoff cha  
auffallendDie  
charakt.  
anderen ;  
globin anBez  
bau der  
welche gspektr  
Alle  
durch Pho  
u. zwardiese Ver  
Gelin genöge  
Lichte so  
so daß ddunklen  
Natrium  
starke Li  
spektrumDie  
sind solch  
atmosphä  
die chem  
GestirneDie  
strahlen t  
Kristallgi  
Kristallstziehung  
stehen (S  
BeziehtJed  
wie er chDa  
selben o  
Chemie ;Die  
werden  
Molekel,sie in it  
werden d  
minder b  
Ar n.



Der Grad der Absorption wird ausgedrückt durch den Extinktionskoeffizienten, der für jeden Stoff u. jede Farbe des Lichtes eine charakt. Konstante ist, unabhängig von der Schichtdicke u. der Konz. der Lös.; hat man diese Konstante für eine Lös. von best. Schichtdicke u. best. Konz. festgestellt, so kann man aus dem Extinktions-(Absorptions-)koeffizienten einer Lösung desselben Stoffes von gleicher Schichtdicke aber unbekannter Konz. die letztere berechnen (Quant. Spektral- oder spektrophotometrische Analyse, welche mit dem Spektralphotometer erfolgt).

Auch undurchsichtige farbige Stoffe geben ein für den betr. Stoff charakt. Absorptionsspektrum wenn man das von ihnen reflektierte, auffallende Licht im Spektralapparat (Spektroskop) untersucht.

Die Lage der Absorptionsstreifen ist für jeden farbigen Stoff charakt. u. unveränderlich u. gestattet daher, denselben zu erkennen u. von anderen zu unterscheiden; z. B. erkennt man den Blutfarbstoff Oxyhämoglobin an zwei Absorptionsstreifen an ganz best. Stelle des Spektrums.

Beziehungen zwischen Lage der Absorptionsstreifen u. Aufbau der Mol. sind bei vielen Farbstoffen nachgewiesen; alle Elektrolyte, welche gelöst dasselbe gefärbte Ion abspalten, geben gleiche Absorptionsspektren, z. B. alle Salze, welche das rote Ion der Übermangansäure abspalten.

Alle aliph. Verb. geben im ultravioletten Spektrum (Sichtbarmachung durch Photographieren S. 134) keine Absorptionsstreifen, wohl aber zykl. Verb., u. zwar geben tautomere Verb. versch. Absorptionsspektren, so daß man diese Verb. da unterscheiden kann, wo chem. Mittel versagen.

Gefärbte, namentlich glühende Gase, auch ungefärbte Gase in genügend dicker Schicht, absorbieren aus dem durch sie gehenden weißem Lichte solche Strahlen, welche sie selbst aussenden (Kirchhoffsches Gesetz), so daß dann an den Stellen der hellen Striche ihrer Emissionsspektren die dunklen Linien der Absorptionsspektren auftreten; bringt man z. B. hinter Natriumdampf, der ein Emissionsspektrum aus einer gelben Linie hat, eine starke Lichtquelle, so erhält man an Stelle der gelben Linie ein Absorptionsspektrum aus einer dunklen Linie (sog. Umkehrung des Spektrums).

Die Fraunhoferschen dunklen Linien im Sonnenspektrum sind solche Absorptionsspektren, welche über die chem. Stoffe in der Sonnenatmosphäre Auskunft geben; ebenso läßt sich aus dem Absorptionsspektrum die chem. Zusammensetzung der Atmosphäre anderer selbstleuchtender Gestirne feststellen.

### c. Beugung der Röntgenstrahlen.

Die nur mit Hilfe natürlicher Kristallgitter mögliche Beugung der Röntgenstrahlen führt einerseits zur indirekten Sichtbarmachung der Bausteine dieser Kristallgitter, welche die Atome sind (s. Röntgenstrahlenbilder der Atome u. Kristallstruktur S. 59), anderseits zu Spektren von Röntgenstrahlen, die in Beziehungen zum Atomgew. (bzw. den Ordnungszahlen) u. zum Atombau stehen (S. 40).

### Beziehungen der chem. Eigenschaften zusammengesetzter Stoffe zu ihrem Mol.-Gew. u. Molekelaufbau.

Jeder einfache oder zusammengesetzte Stoff hat so viele chem. Eigensch., wie er chem. Veränderungen für sich oder mit anderen Stoffen erleiden kann.

Da sich die chem. Eigensch. eines Stoffes nur in den Reaktionen desselben offenbaren, so gehört deren Betrachtung, sofern sie nicht der spez. Chemie zufällt, in die Verwandtschaftslehre.

Die Unterschiede der chem. Eigensch. der versch. Verb. werden bedingt: 1. Durch stoffliche Verschiedenheit der Atome in der Molekel, z. B.  $H_2O$ ,  $PCl_3$ ,  $CH_4$ ; Elemente bringen die chem. Eigensch., welche sie in ihren einfachsten Verb. zeigen, in kompliziertere Verb. mit hinein, werden dort aber meist von den vorhandenen anderen Elementen mehr oder minder beeinflusst; nur die Wertigkeit vieler Elemente wird in den versch. org.



Verb. derselben so regelmäßig unverändert gefunden, daß sie hier bei Konstitutionsbestimmungen (S. 42<sub>3</sub>) mit maßgebend ist.

2. Durch versch. Zahl gleicher Atome in der Mol. (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).
3. Durch versch. Molekelgew. bei gleicher relativer chem. Zusammensetzung (Polymerie, z. B.  $\text{NO}_2$  u.  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  u.  $\text{C}_4\text{H}_8$ ).
4. Durch versch. Anordnung gleichvieler stofflich gleicher Atome usw. in der Mol. (Isomerie) z. B.  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{NC}$  u.  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CN}$ ,  $\text{ClH}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  u.  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CHCl}_2$ .

Die Zersetzungen u. -Umsetzungen, welche eine Verb. zeigen kann, sowie ihre Bildungsweisen u. ihr Verhältnis zu ähnlichen Verb. müssen also in einem erkennbaren Zusammenhang zum Aufbau ihres Mol. stehen.

Die vollständige Erkenntnis dieser gegenseitigen Beziehungen würde es ermöglichen, aus der Konstitutions- oder Konfigurationsformel (s. Stereochemie) heraus sowohl das Verhalten der betr. Verb. in jeder Richtung anzugeben, als auch die Eigensch. noch nicht hergestellter Verb.

Die Erforschung der Beziehungen zwischen chem. Eigensch. u. Aufbau der Mol. einer Verb. bilden daher das Hauptziel der Chemie, jedoch ist es noch nicht gelungen diesen Beziehungen für chem. Eigensch. eine quantit. Gestaltung zu geben, während dies für physik. Eigensch., wie der vorhergehende Abschnitt zeigte, in umfassender Weise der Fall ist.

Aus den Beziehungen von Verb. mit bekanntem Aufbau ihrer Mol. zu deren chem. u. physik. Eigensch. kann man Schlüsse auf die noch unbekanntete Konstit. solcher Verb. ziehen, welche ähnliche Eigensch. zeigen, ferner kann man so bei Verb. bekannter Struktur auf gewisse Eigensch. derselben schließen, die sich sonst der Beobachtung entziehen können.

Die Konstitutionsformel, durch welche der Aufbau der Mol. einer Verb. ausgedrückt wird, ist nichts anderes, als eine mehr oder minder vollkommene symbolische Darst. der chem. Eigensch. einer Verb.

Man kann daher aus in der Molekelformel angegebenen best. Atomgruppen auf die Zugehörigkeit der betr. Verb. zu einer best. Klasse von Verb., mit best. gemeinsamen Eigensch. schließen, z. B. zeigt die Anwesenheit der Gruppe  $\text{COOH}$ , daß die betr. Verb. eine Säure ist, der Atomgruppe  $\text{CH}_2(\text{OH})$  oder  $\text{CH}(\text{OH})$  oder  $\text{C}(\text{OH})$ , daß die Verb. ein Alkohol, der Gruppe  $\text{HC}=\text{O}$ , daß die Verb. ein Aldehyd ist usw. (s. Konstit. org. Verb.).

#### *Beziehungen der physik. u. chem. Eigenschaften einfacher Stoffe zu ihren Molekel- u. Atomgewichten u. Mol.-Aufbau.*

Diese Beziehungen treten für alle Elemente gleichzeitig u. übersichtlich hervor, wenn man diese in best. Gruppen ordnet, was früher nach ihrem zunehmenden Atomgew. von 1 bis 238 erfolgte, jetzt aber nach aus den Wellenlängen der Röntgenspektren der Elemente abgeleiteten Beziehungen zu ihren Atomkernladungen (Ordnungszahlen) von 1 bis 92, welche fast alle der Anordnung der Elemente nach ihrem zunehmenden Atomgew. entsprechen.

Beziehungen der spezif. Wärme der Elemente zu ihrem Molekelaufbau s. S. 24, zum Atomgew. s. S. 22, Beziehungen der Spektren der Licht- u. Röntgenstrahlen der Elemente zum Aufbau ihrer Atome s. S. 40, der Kristallgestalt zum Atomgew. S. 23<sub>4</sub>, weitere Beziehungen s. S. 101.

Die versch. Eigensch. der einzelnen Elemente sind bedingt durch den Aufbau ihrer Atome u. zwar teils durch den elektropos. Atomkern teils durch die elektroneg. Außenelektronen (S. 37).

Bez. d. p

Be  
Eigensch  
hängig s  
im Mol.  
Da  
versch.  
der betr

## 1. Perio

Or  
einzig  
He, Ne,  
Anfang  
Period  
ergeben  
Gruppe  
Element  
Beryliu

Hi  
periodi  
Gesetz  
V  
je 8 Ele  
als 8 El

Be  
minder  
weshalb  
zerlegt;  
u. in ei  
unterein

Hi  
ferner a  
Elemen  
schiebu  
unter s

D  
Atomg  
Syster  
Anordn  
Zahlen

D  
Beziel  
Atomg  
mente  
Atomg  
F  
Elemen



Bei allotropen Modif. eines Elements können die versch. Eigenschaften, außer von Unterschieden im Energiegehalt, auch noch abhängig sein von der Größe des Mol.-Gew., also von der Anzahl der Atome im Mol. (z. B. beim Schwefel, Ozon u. Sauerstoff).

Das Auftreten eines Elements in versch. Kristallformen beruht auf versch. Anordnung der Atome in der Mol., wie die Beugungserscheinungen der betr. Krist. mit Röntgenstrahlen erkennen lassen (S. 59).

### 1. Periodisches System der Elemente nach ihren Atomgewichten.

Ordnet man die Elemente nach ihren steigenden Atomgew. in eine einzige Reihe u. trennt diese bei den keine Verb. bildenden sechs Elementen He, Ne, A, Kr, X, Rn derart, daß mit jedem dieser Elemente eine neue Anfangsreihe beginnt, so erhält man sechs Horizontalreihen oder Perioden, die unter einander gestellt, Vertikalreihen oder Gruppen ergeben, deren Elemente äußerst ähnliche Eigensch. besitzen, z. B. die Gruppe I mit den Elementen Helium, Neon usw., die Gruppe II mit den Elementen Lithium, Natrium usw., die Gruppe III mit den Elementen Beryllium, Magnesium usw.

Hieraus schloß man, daß die Eigensch. der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgew. sind (Periodisches Gesetz der Elemente von Mendelejeff u. Lothar Meyer).

Von den 6 Horizontalreihen oder Perioden enthalten die erste u. zweite je 8 Elemente, weshalb sie kleine Perioden heißen, die anderen aber mehr als 8 Elemente, weshalb sie große Perioden heißen.

Bei jeder großen Periode weisen die mittleren Elemente mehr oder minder große Ähnlichkeit mit den ersten Elementen derselben Periode auf, weshalb man die vier großen Perioden nochmals in je zwei kleine Perioden zerlegt; z. B. wird die dritte große Periode in eine vom Argon bis zum Nickel u. in eine vom Kupfer bis zum Brom zerlegt, so daß Kalium u. Kupfer untereinander zu stehen kommen.

Hierdurch bilden die 6 Perioden der Elemente 10 Horizontalreihen u. ferner alle Elemente 9 Vertikalreihen (Gruppen), welche die sich ähnlichen Elemente enthalten. In den Vertikalreihen bringt man durch seitliche Verschiebung die Elemente als Nebengruppen (a. u. b) untereinander, welche unter sich noch weitgehendere Ähnlichkeit zeigen.

Die Anordnung der Elemente nach ihrem steigenden Atomgew. in Horizontal- u. Vertikalreihen heißt periodisches System oder natürliches System der Elemente u. die bei dieser Anordnung den Elementen bei fortlaufender Numerierung zukommenden Zahlen heißen Ordnungs- oder Stellungszahlen (s. S. 102).

Das periodische System ermöglicht eine Übersicht der Beziehungen zwischen den Eigensch. der Elemente u. deren Atomgew., u. gestattet mit Hilfe dieser Beziehungen die Elemente übersichtlich einzuteilen, sowie die Richtigkeit von Atomgewichtsbest. zu kontrollieren (S. 23).

Ferner läßt die period. Wiederkehr best. Eigensch. auf einen allen Elementen gemeinsamen Grundstoff schließen (S. 37); ebenso deutet auf



einen genetischen Zusammenhang der Elemente die Erscheinung, daß das Funkenspektrum eines Elements dem Bogenspektrum des im period. System vorhergehenden Elements entspricht (Analogie mit dem Verschiebungsgesetz radioakt. Elemente S. 143).

Die Lücken im System setzen die Existenz noch unentdeckter Elemente voraus, u. da die Eigensch. dieser Elemente durch ihre Stellung im System bedingt sind, so lassen sie sich voraussagen.

Die physik. Eigensch. zeigen Abhängigkeit vom Atomgew. beim spez. Gew. u. Atomvolum (S. 91), der Dehnbarkeit, Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, dem spez. Brechungsvermögen, der spez. Wärme, der Leitungs-

		I. Gr.	II. Gruppe		III. Gruppe		IV. Gruppe	
Höchste Verb. m. H, Cl usw.		Unbk.	MH, MCl		MH <sub>2</sub> , MCl <sub>2</sub>		MH <sub>3</sub> , MCl <sub>3</sub>	
" " " O, S usw.		Unbk.	M <sub>2</sub> O		MO		M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Periode	Reihe		a.	b.	a.	b.	a.	b.
I	1	2 He 4,0	3 Li 6,9		4 Be 9,1		5 B 11,0	
II	2	10 Ne 20,2	11 Na 23,0			12 Mg 24,3		13 Al 27,1
	3	18 A 39,8	19 K 39,1		20 Ca 40,0		21 Sc 44,1	
III	4			29 Cu 63,5		30 Zn 65,3		31 Ga 69,6
	5	36 Kr 82,9	37 Rb 85,4		38 Sr 87,6		39 Y 88,7	
IV	6			47 Ag 107,9		48 Cd 112,4		49 In 114,8
	7	54 X 130,2	55 Cs 132,8		56 Ba 137,3		57 La 139,0	
V	8			79 Au 197,2		80 Hg 200,6		81 Tl 204,0
	10	86 Nt (223,0)	87 — —		88 Ra 226,4	usw.	89 Ac 226	usw.

\*) Die V. Periode enthält von 57 bis 72 die seltenen Erdmetalle, welche von 59—72 nicht in das System eingereiht sind, weil sie in den anderen Perioden nicht wie 57 u. 58 Verwandte vorfinden (s. Anordnung Tabelle 101).

fähigkeit für Wärme u. Elekt.; diese Eigensch. zeigen in der Mitte jeder Periode ein Maximum oder Minimum, z. B.:

III. Periode	K	Ca	Cr	Mn	Cu	Zn	As	Se	Br
Atomgew.	39,1	40,1	52,0	54,0	63,6	65,4	75	79,2	80
Spez. Gew	0,9	1,6	6,8	7,5	8,8	7,1	5,7	4,5	3,2
Atomvolum	45,4	25,0	7,6	7,3	7,0	9,1	13,1	18,0	25,0
Schmelzpkt.	62°	780°	1500°	1260°	1100°	420°	—	217°	—8°
Siedepkt.	700°	1200°	3000°	2200°	2100°	920°	—	698°	63°

Von Gruppe zu Gruppe nehmen die Spektrallinien der Elemente zu, z. B. hat Kalium 40, Eisen über 5000 Linien; die Linienserien der Spektren einer Gruppe verschieben sich mit steigendem Atomgew. nach dem roten Ende.

Vorstehende Tabelle stellt das period. System der Elemente nach den Atomkernladungen oder Ordnungszahlen dar u. wenn man diese links von den Symbolen der Elemente stehenden Zahlen außer acht läßt, das period. System der Elemente nach den Atomgew., welche unter den Symbolen stehen.

Bez. d. p  
Auf  
sich, ohn  
elemente  
deren E  
S. 192).  
In  
Siedepun  
III. G  
Atomg  
Spez  
Schmelz  
Siedep

V. Gru	MH <sub>4</sub> , M MO <sub>3</sub>
a.	
6 C	
12,0	
14 Si	
28,3	
22 Ti	
48,1	
	32
	4
	5
	56
	1
58 Ce*)	
140,2	
	82
usw. 20	
90 Th u	
232,4	

\*) 59  
140  
70 Ad 77  
173,8 178

Die  
Elemente  
(s. Atomv  
Die  
Perioden  
enthält z  
Gru  
Gruppe II  
Charakter  
über, sch  
Die  
je eine V  
Wertigkei  
Die  
Verb. gle



Auf die mit „usw.“ bezeichneten Ordnungszahlen 81–92 verteilen sich, ohne Rücksicht auf ihre Atomgew., die nicht angeführten 35 Radioelemente u. bilden so mit den angeführten Elementen Gruppen (Plejaden) deren Elemente bei versch. Atomgew. gleiche Eigensch. haben (Isotopie, S. 192).

In jeder Gruppe nimmt das spezif. Gew. mit dem Atomgew. zu, Siedepunkt u. Schmelzpunkt nimmt meist ab, seltener zu, z. B.:

III. Gruppe	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
Atomgew.	9,1	24,3	65,4	112,4	200,6
Spez. Gew.	1,6	1,7	7,1	8,6	13,5
Schmelzpunkt	1280°	650°	420°	320°	–39°
Siedepunkt	1900°	1100°	920°	780°	357°

V. Gruppe	VI. Gruppe	VII. Gruppe	VIII. Gruppe	IX. Gruppe
MH <sub>3</sub> , MCl <sub>4</sub> MO <sub>2</sub>	MH <sub>2</sub> , MCl <sub>3</sub> M <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MH <sub>2</sub> , MCl <sub>2</sub> MO <sub>3</sub>	MH, MCl M <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	— MO <sub>3</sub> , MO <sub>2</sub> , MO
a.	a.	a.	a.	a.
b.	b.	b.	b.	b.
c.				c.
6 C	7 N	8 O	9 F	
12,0	14,0	16,0	19,0	
14 Si	15 P	16 S	17 Cl	
28,3	31,0	32,0	35,5	
22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe 27 Co 28 Ni
48,1	51,0	52,0	54,9	55,8, 58,9 58,7
32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	
72,5	74,9	79,2	79,9	
40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 —	44 Ru 45 Rh 46 Pd
90,6	93,5	96,0	—	101,7 102,9 106,7
50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	
118,7	120,2	127,5	126,9	
58 Ce*)	73 Ta	74 W	75 —	76 Os 77 Ir 78 Pd
140,2	181,5	184,0	—	190,9 193,1 195,2
82 Pb	83 Bi	84 Po	85 —	
usw. 207,1	usw. 208,0	usw. 210,0	—	
90 Th usw.	91 Pa usw.	92 U usw.		
232,4	230,7	238,5		

\*) 59 Pr 60 Nd 61 — 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tu  
 140,6 144,3 — 150,4 152,0 157,3 159,2 162,5 163,5 167,7 169,5  
 70 Ad 71 Lu 72 Ct  
 173,8 175,0 —; usw. bedeutet Plejaden von Elementen, s. S. 143.

Die spezif. Wärme nimmt mit zunehmendem Atomgew. der Elemente ab, z. B. Lithium spezif. Wärme 0,94, Uran spezif. Wärme 0,027 (s. Atomwärme (S. 22 u. S. 92).

Die chem. Eigensch. der Elemente zeigen in den einander folgenden Perioden Abhängigkeit des Metallcharakters vom Atomgew.; die erste Periode enthält zwei Metalle, die sechste Periode nur ein Nichtmetall.

Gruppe I umfaßt die chem. indifferenten, also nullwertigen Elemente, Gruppe II u. III enthalten die stärkste Basen bildenden Metalle; dieser basische Charakter nimmt in den mittleren Gruppen ab u. geht in den säurebildenden über, schließlich treten immer mehr Nichtmetalle auf.

Die Wertigkeit (S. 27) der Elemente gegen H steigt gleichmäßig um je eine Valenz bis zur Gruppe V, um dann ebenso abzunehmen; auch bei der Wertigkeit der Elemente gegen Cl u. HO ist dies meist der Fall.

Die Wertigkeit der Elemente gegen O steigt bei der Mehrzahl der betr. Verb. gleichmäßig bis zur letzten Gruppe um je eine Valenz (s. Tabelle).

das Systemgesetz  
 Elemente  
 System  
 gew. arkeit, tungs-  
 uppe  
 MCl<sub>2</sub>  
 O<sub>2</sub>  
 b.  
 13 Al  
 27,1  
 31 Ga  
 69,6  
 49 In  
 114,8  
 81 Tl  
 204,0  
 usw.  
 welche  
 Perioden  
 Mitte  
 Br  
 80  
 3,2  
 25,0  
 —8°  
 63°  
 Elemente  
 ektren  
 Ende.  
 h den  
 cs von  
 period.  
 abolen



einen genetischen Zusammenhang der Elemente die Erscheinung, daß das Funkenspektrum eines Elements dem Bogenspektrum des im period. System vorhergehenden Elements entspricht (Analogie mit dem Verschiebungsgesetz radioakt. Elemente S. 143).

Die Lücken im System setzen die Existenz noch unentdeckter Elemente voraus, u. da die Eigensch. dieser Elemente durch ihre Stellung im System bedingt sind, so lassen sie sich voraussagen.

Die physik. Eigensch. zeigen Abhängigkeit vom Atomgew. beim spez. Gew. u. Atomvolum (S. 91), der Dehnbarkeit, Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, dem spez. Brechungsvermögen, der spez. Wärme, der Leitungs-

	I. Gr.	II. Gruppe	III. Gruppe	IV. Gruppe
Höchste Verb. m. H, Cl usw.	Unbk.	MH, MCl	MH <sub>2</sub> , MCl <sub>2</sub>	MH <sub>3</sub> , MCl <sub>3</sub>
" " " O, S usw.	Unbk.	M <sub>2</sub> O	MO	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Periode	Reihe	a.	b.	a.
I	1	2 He 4,0	3 Li 6,9	4 Be 9,1
II	2	10 Ne 20,2	11 Na 23,0	12 Mg 24,3
III	3	18 A 39,8	19 K 39,1	20 Ca 40,0
IV	4	36 Kr 82,9	37 Rb 85,4	38 Sr 87,6
V	5	54 X 130,2	55 Cs 132,8	56 Ba 137,3
VI	6	86 Nt (223,0)	87 - -	88 Ra 226,4
			29 Cu 63,5	30 Zn 65,3
			31 Ga 69,6	32 Ge 72,5
			33 As 74,9	34 Se 79,2
			35 Br 79,9	36 Kr 83,8
			37 Rb 85,4	38 Sr 87,6
			39 Y 88,7	40 Zr 90,6
			41 Nb 93,5	42 Mo 96,0
			43 - -	44 Ru 101,7
			44 Ru 101,7	45 Rh 102,9
			45 Rh 102,9	46 Pd 106,7
			46 Pd 106,7	47 Ag 107,9
			47 Ag 107,9	48 Cd 112,4
			48 Cd 112,4	49 In 114,8
			49 In 114,8	50 Sn 118,7
			50 Sn 118,7	51 Sb 120,2
			51 Sb 120,2	52 Te 127,5
			52 Te 127,5	53 J 126,9
			53 J 126,9	54 X 130,2
			54 X 130,2	55 Cs 132,8
			55 Cs 132,8	56 Ba 137,3
			56 Ba 137,3	57 Lu 139,0
			57 Lu 139,0	58 Ce*) 140,2
			58 Ce*) 140,2	59 Pr 140,9
			59 Pr 140,9	60 Nd 144,3
			60 Nd 144,3	61 Pm 146,9
			61 Pm 146,9	62 Sm 150,4
			62 Sm 150,4	63 Eu 152,0
			63 Eu 152,0	64 Gd 154,3
			64 Gd 154,3	65 Tb 158,9
			65 Tb 158,9	66 Dy 162,5
			66 Dy 162,5	67 Ho 164,9
			67 Ho 164,9	68 Er 167,3
			68 Er 167,3	69 Tm 168,9
			69 Tm 168,9	70 Yb 173,0
			70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
			71 Lu 175,0	72 Hf 178,5
			72 Hf 178,5	73 Ta 181,5
			73 Ta 181,5	74 W 183,8
			74 W 183,8	75 Re 186,2
			75 Re 186,2	76 Os 190,0
			76 Os 190,0	77 Ir 192,2
			77 Ir 192,2	78 Pt 195,1
			78 Pt 195,1	79 Au 197,0
			79 Au 197,0	80 Hg 200,6
			80 Hg 200,6	81 Tl 204,4
			81 Tl 204,4	82 Pb 207,2
			82 Pb 207,2	83 Bi 208,0
			83 Bi 208,0	84 Po 209
			84 Po 209	85 At 210
			85 At 210	86 Rn 222
			86 Rn 222	87 Fr 223
			87 Fr 223	88 Ra 226
			88 Ra 226	89 Ac 227
			89 Ac 227	90 Th 232
			90 Th 232	91 Pa 231
			91 Pa 231	92 U 238

\*) Die V. Periode enthält von 57 bis 72 die seltenen Erdmetalle, welche von 59-72 nicht in das System eingereiht sind, weil sie in den anderen Perioden nicht wie 57 u. 58 Verwandte vorfinden (s. Anordnung Tabelle 101).

fähigkeit für Wärme u. Elekt.; diese Eigensch. zeigen in der Mitte jeder Periode ein Maximum oder Minimum, z. B.:

III. Periode	K	Ca	Cr	Mn	Cu	Zn	As	Se	Br
Atomgew.	39,1	40,1	52,0	54,0	63,6	65,4	75	79,2	80
Spez. Gew.	0,9	1,6	6,8	7,5	8,8	7,1	5,7	4,5	3,2
Atomvolum	45,4	25,0	7,6	7,3	7,0	9,1	13,1	18,0	25,0
Schmelzpkt.	62°	780°	1500°	1260°	1100°	420°	-	217°	-8°
Siedepkt.	700°	1200°	3000°	2200°	2100°	920°	-	698°	63°

Von Gruppe zu Gruppe nehmen die Spektrallinien der Elemente zu, z. B. hat Kalium 40, Eisen über 5000 Linien; die Linienserien der Spektren einer Gruppe verschieben sich mit steigendem Atomgew. nach dem roten Ende.

Vorstehende Tabelle stellt das period. System der Elemente nach den Atomkernladungen oder Ordnungszahlen dar u. wenn man diese links von den Symbolen der Elemente stehenden Zahlen außer acht läßt, das period. System der Elemente nach den Atomgew., welche unter den Symbolen stehen.

Auf die mit „usw.“ bezeichneten Ordnungszahlen 81-92 verteilen sich, ohne Rücksicht auf ihre Atomgew., die nicht angeführten 35 Radioelemente u. bilden so mit den angeführten Elementen Gruppen (Plejaden) deren Elemente bei versch. Atomgew. gleiche Eigensch. haben (Isotopie, S. 192).

In jeder Gruppe nimmt das spezif. Gew. mit dem Atomgew. zu, Siedepunkt u. Schmelzpunkt nimmt meist ab, seltener zu, z. B.:

III. Gruppe	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
Atomgew.	9,1	24,3	65,4	112,4	200,6
Spez. Gew.	1,6	1,7	7,1	8,6	13,5
Schmelzpunkt	1280°	650°	420°	320°	-39°
Siedepunkt	1900°	1100°	920°	780°	357°

V. Gruppe	VI. Gruppe	VII. Gruppe	VIII. Gruppe	IX. Gruppe
MH <sub>3</sub> , MCl <sub>3</sub> , MO <sub>3</sub>	MH <sub>2</sub> , MCl <sub>2</sub> , M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MH <sub>2</sub> , MCl <sub>2</sub> , MO <sub>3</sub>	MH, MCl, M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub> , MO <sub>3</sub> , MO
a.	a.	a.	a.	a.
b.	b.	b.	b.	b.
6 C 12,0	7 N 14,0	8 O 16,0	9 F 19,0	
14 Si 28,3	15 P 31,0	16 S 32,0	17 Cl 35,5	
22 Ti 48,1	23 V 51,0	24 Cr 52,0	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8
32 Ge 72,5	33 As 74,9	34 Se 79,2	35 Br 79,9	27 Co 58,9
40 Zr 90,6	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	43 - -	28 Ni 58,7
50 Sn 118,7	51 Sb 120,2	52 Te 127,5	53 J 126,9	44 Ru 101,7
58 Ce*) 140,2	59 Pr 140,9	60 Nd 144,3	61 Pm 146,9	45 Rh 102,9
62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 154,3	65 Tb 158,9	46 Pd 106,7
66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	76 Os 190,0
70 Yb 173,0	71 Lu 175,0	72 Hf 178,5	73 Ta 181,5	77 Ir 192,2
74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,0	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1
82 Pb 207,2	83 Bi 208,0	84 Po 209	85 At 210	79 Au 197,0
86 Rn 222	87 Fr 223	88 Ra 226	89 Ac 227	80 Hg 200,6
90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238		81 Tl 204,4

\*) 49 Pr 60 Nd 61 - 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu 72 Hf 173,0 175,0 -; usw. bedeutet Plejaden von Elementen, s. S. 143.

Die spezif. Wärme nimmt mit zunehmendem Atomgew. der Elemente ab, z. B. Lithium spezif. Wärme 0,94, Uran spezif. Wärme 0,027 (s. Atomwärme (S. 22 u. S. 92).

Die chem. Eigensch. der Elemente zeigen in den einander folgenden Perioden Abhängigkeit des Metallicharakters vom Atomgew.; die erste Periode enthält zwei Metalle, die sechste Periode nur ein Nichtmetall.

Gruppe I umfaßt die chem. indifferenten, also nullwertigen Elemente, Gruppe II u. III enthalten die stärkste Basen bildenden Metalle; dieser basische Charakter nimmt in den mittleren Gruppen ab u. geht in den säurebildenden über, schließlich treten immer mehr Nichtmetalle auf.

Die Wertigkeit (S. 27) der Elemente gegen H steigt gleichmäßig um je eine Valenz bis zur Gruppe V, um dann ebenso abzunehmen; auch bei der Wertigkeit der Elemente gegen Cl u. HO ist dies meist der Fall.

Die Wertigkeit der Elemente gegen O steigt bei der Mehrzahl der betr. Verb. gleichmäßig bis zur letzten Gruppe um je eine Valenz (s. Tabelle).



In jeder Periode u. jeder Gruppe sind die Differenzen zwischen dem einzelnen Atomgew. nahezu gleichgroß.

## 2. Periodisches System der Elemente nach ihren Atomkernladungen (Ordnungszahlen).

Trotz seiner Bedeutung für die Entwicklung der Chemie hat das period. System nach dem Atomgew. der Elemente manche Mängel; z. B. erhalten sechs Elemente nach ihren chem. Eigensch. Stellungen, die ihnen nach ihren Atomgew. nicht zukommen, nämlich Kobalt vor Nickel, Jod vor Tellur, Kalium vor Argon.

Zwischen Cerium u. Tantal ergab sich eine große Lücke (Nr. 59 bis Nr. 72), in welcher die seltenen Erdmetalle einzureihen waren, doch gelang dies nicht befriedigend u. war auch nicht klar, wie viele Elemente eingereiht werden könnten; die Unterbringung der meisten Radioelemente schien ganz unmöglich. (Einreihung derselben S. 143.)

Infolge dieser Mängel fehlte es nicht an Versuchen das System zu verbessern u. namentlich die Wahrnehmung, daß die Eigensch. der Elemente auch Funktionen des Atomvolums sind, versprach Erfolge.

Aber erst die Erkenntnis, daß Eigensch. der Elemente namentlich bedingt werden nicht vom ganzen Atom (also vom Atomgew.), sondern vom Atomkern, ferner, daß es radioakt. Elemente von versch. Eigensch. u. gleichem Atomgew. gibt, sowie Elemente von gleichen Eigensch. u. versch. Atomgew. (isotope Elemente), zeitigte ein neues System, das von den Mängeln des period. Systems nach den Atomgew. frei ist.

Das Auftreten allotroper Modif. der Elemente (S. 30) hatte längst gezeigt, daß die Eigensch. der Elemente auch bedingt sind von den Energieverhältnissen in der Mol. u. oft vom Molekelgewicht.

Das Atomgew. ist also nicht, wie man bei der Aufstellung des period. Systems annahm, eine konstante, individuelle u. charakt. Größe der Elemente, sondern diese ist die elektropos. Ladungszahl des Atomkerns (die Kernladungszahl S. 39), die sich von Element zu Element um eine Einheit ändert, also keine period. Eigensch. zeigt.

Die Kernladungszahl läßt sich aus der Ablenkung der Alphastrahlen durch die einzelnen Elemente (S. 39) für diese berechnen, namentlich aber aus den Schwingungszahlen, bzw. Wellenlängen, der Röntgenspektren der einzelnen Elemente (s. Moseleysches Gesetz S. 40).

Der Zusammenhang der Kernladungszahl der Elemente mit deren Eigensch. tritt hervor, wenn man die nach dem period. System angeordneten Elemente fortlaufend numeriert, d. h. ihnen eine Ordnungszahl (Stellenzahl) im System gibt; es zeigt sich dann, daß diese Ordnungszahl der Kernladungszahl des betr. Elements entspricht u. daß die Mängel, welche sich bei der Anordnung der Elemente nach deren Atomgew. ergaben, verschwinden.

Die Zahl der pos. Ladungen des Atomkerns eines Elements bestimmt also seine Ordnungszahl im period. System u. auch sein Atomgew. bis auf die oben erwähnten 6 Ausnahmen; bringt man aber die Elemente



in eine durch ihre Ordnungszahlen gegebene Reihenfolge, so verschwinden alle Ausnahmen, d. h. es zeigt sich, daß dieselben keine Ausnahmen waren, das Atomgew. also nicht die Grundeigenschaft ist, von der die Eigensch. der einzelnen Elemente abhängen, sondern die Größe ihrer Kernladungszahl also ihrer Ordnungszahl.

Die Messung der Wellenlängen der Röntgenspektren der Elemente ergab, daß diese Wellenlängen mit wachsendem Atomgewicht abnehmen, also die Schwingungszahlen zunehmen; zwar wachsen die Quadratwurzeln aus den Schwingungszahlen ungefähr wie die Atomgew., aber einfacher u. genauer ist der Zusammenhang zwischen den Quadratwurzeln der Schwingungszahlen u. den Ordnungszahlen der betr. Elemente, also der Kernladung ihrer Atome.

Dies zeigt am klarsten die graphische Darst. (S. 75); trägt man für jedes Element seine Ordnungszahl als Ordinate, die Quadratwurzel der Schwingungszahl (oder Wellenlänge) seines Röntgenspektrums als Abszisse auf u. verbindet die Schnittpunkte beider Auftragungen, so erhält man eine gerade Linie, d. h. die Atomeigenschaften der Elemente zeigen den denkbar einfachsten Zusammenhang. Die Quadratwurzeln aus den Schwingungszahlen sind lineare Funktionen der Ordnungszahlen der Elemente (Moseleys Gesetz der Hochfrequenzspektren, S. 40) u. man spricht daher auch von einem linearen System der Elemente.

Die Anzahl der Schnittpunkte aller Elemente auf der geraden Linie beträgt 92, d. h. es gibt 92 Elemente; für sechs Schnittpunkte sind aber die dahingehörenden Elemente noch nicht bekannt.

Ferner zeigen die Ordnungszahlen 18 u. 19, 27 u. 28, 52 u. 53, daß die Anordnung dieser Elemente im period. System, abweichend von ihren Atomgew., berechtigt war, sowie daß die Elemente der seltenen Erden mit den Ordnungszahlen 59 bis 72 die große Lücke zwischen Cer u. Tantal ausfüllen.

Die Einordnung der Radioelemente in das period. System wird durch die Verschiebungsregel von Fajans u. Soddy ermöglicht (S. 143).

### 3. Beziehungen der optischen u. der Röntgenspektren zum Atomgewicht u. Atombau.

Opt. Spektren führen zu Schlüssen über den Atombau, bzw. über die Radien d. Elektronenbahnen in den Atomen (S. 40), Röntgenspektren führen zu Schlüssen über die Vorgänge in der Nähe des Atomkerns (S. 37), sowie zur Feststellung der Ordnungszahlen (S. 37);

Während Lichtstrahlen je nach den Bedingungen ein kontinuierliches oder ein diskontinuierliches Spektrum geben, erhält man mit Röntgenstrahlen stets beide Spektren nebeneinander.

Obgleich das Röntgenspektrum nicht direkt, sondern nur auf der photogr. Platte in der Gestalt dunkler Linien sichtbar werden, unterscheidet man doch analog wie bei gew. Lichtstrahlen, weiße oder inhomogene Röntgenstrahlen, d. h. alle Wellenlängen enthaltende, u. einfarbige oder homogene Röntgenstrahlen, d. h. nur aus einer Wellenlänge bestehende; kurzwellige Strahlen heißen harte, langwellige Strahlen heißen weiche Röntgenstrahlen.

Röntgenstrahlen gehen von der Stelle der Röntgenröhre aus, welche von den Kathodenstrahlen getroffen wird, gleichviel ob diese Stelle das Glas der Röhre oder ein dort angebrachter anderer Stoff (Antikathode) ist.

Die Antikathode sendet drei Strahlenarten aus, nämlich sek. Kathodenstrahlen, die als Elektronen nicht zerlegbar sind, dann zerstreute Röntgenstrahlen (auch Impuls- oder Bremsstrahlen genannt, da sie durch Bremsung der Kathodenstrahlen an der Antikathode entstehen),

ischen

kern-

period.

halten

ihrer

Tellur,

59 bis

gelaug

gereiht

u ganz

em zu

emente

nente

vom

ioakt.

gibt,

ngew.

n den

ist.

längst

nergie-

ellung

lle u.

ropos.

), die

, also

trahlen

ch aber

ren der

deren

edneten

tellen-

r Kern-

he sich

winden.

estimmt

bis auf

emente



welche ein kontinuierliches Spektrum geben u. daher auch weiße Röntgenstrahlen heißen, sowie charakt. Röntgenstrahlen (Eigenstrahlen), welche entstehen, indem die Kathodenstrahlen die Elektronen des Antikathodenstoffes zu Schwingungen anregen, u. ein auf dem kontinuierlichen Spektrum sich scharf abhebendes Linienspektrum geben; diese Spektren werden von dem die Antikathode bildenden oder von dem dieselbe bedeckenden Stoff erzeugt; sie entstehen aber auch (neben dem Spektrum des die Antikathode bildenden Stoffes) als sekund. Röntgenstrahlen außerhalb der Röhre, wenn man einen Stoff den von der Antikathode ausgehenden prim. Röntgenstrahlen aussetzt.

Stoffgemenge, Legierungen oder Verb. geben bei diesen Methoden die Spektren aller sie bildenden Elemente.

Spektren der Röntgenstrahlen werden erhalten, indem man die Strahlen durch einen engen Spalt auf eine Kristallplatte (meist aus Steinsalz, Gips oder Glimmer) unter einem best. Winkel (dem Glanzwinkel, s unten) u. dann auf eine photograph. Platte fallen läßt; sekund. Röntgenstrahlen heißen auch Fluoreszenzstrahlen, da sie wie fast jede Fluoreszenz, nur entstehen, wenn die erregenden Strahlen kurzwelliger sind.

Im Gegensatz zu opt. Spektren sind Röntgenspektren sehr einfach, d. h. sie bilden nur Serien u. diese enthalten höchstens 19 Linien u. in jeder Serie haben alle Linien den gleichen Bau; die Wellenlängen der Linien werden um so kleiner, also ihre Schwingungszahlen um so größer, je größer das Atomgew. des betr. Elements ist, d. h. die Linien verschieben sich von Element zu Element mit deren zunehmenden Atomgew. immer mehr nach der kurzwelligen Seite u. da alle Linien sehr kleine Wellenlängen u. dementspr. eine sehr große Anzahl von Schwingungen (Frequenzen) haben, so heißen Röntgenspektren auch Hochfrequenzspektren.

Da die Schwingungen der Elektronen der Antikathode die Serienlinien bewirken, so ist das Studium dieser Linien, ebenso wie das der opt. Serienlinien, von großer Bedeutung für die Erforschung des Aufbaus der Atome (s. S. 40).

Die Quadratwurzeln aus den Schwingungszahlen wachsen in jeder Serie annähernd wie die Atomgewichtszahlen der betr. Elemente, ein viel einfacherer Zusammenhang besteht aber zwischen den Quadratwurzeln der Schwingungszahlen u. den Ordnungszahlen der Elemente, worauf deren Anordnung zu einem period. System (S. 102<sub>2</sub>) sowie die Ermittlung der Kernladung (= Ordnungszahl s. S. 103) der Atome beruht.

Auch innerhalb der einzelnen Serien werden die Wellenlängen um so kürzer, je größer das Atomgew. der betr. Elemente ist; die Serien selbst haben versch. Wellenlängen u. werden demnach unterschieden als K-Serien (oder K-Spektren) mit der größten Wellenlänge, als L-Serien mit kleineren Wellenlängen u. als M-Serien mit kleinster Wellenlänge (S. 40).

## II. Verwandtschaftslehre.

Die Verwandtschaftslehre betrachtet die Gesetze, nach denen die chem. Veränderungen der Stoffe durch die chem. Kraft („die chem. Affinität“ von *affinitas* Verwandtschaft) erfolgen u. die mit diesen Stoffänderungen stets verknüpften Umwandlungen chem. Energie in andere Energien u. umgekehrt; sie zerfällt in chem. Mechanik u. chem. Energetik.

Die chem. Mechanik betrachtet Ursachen, Arten u. Verlauf chem. Vorgänge, letzteren namentlich in Bezug auf Geschwindigkeit (Chem. Dynamik oder Kinetik), sowie auch die nach dem Verlauf eintretenden Gleichgewichtsverhältnisse (chem. Statik); die chem. Energetik be-



trachtet die mit chem. Vorgängen stets verbundenen Umwandlungen der Energie, also die Beziehungen der chem. Energie zu anderen Energiearten.

Das Hauptziel der Verwandtschaftslehre ist die bei chem. Vorgängen durch die Affinitätskräfte geleistete Arbeit (das Produkt aus chem. Affinität mit best. Stoffmengen, entsprechend der chem. Energie S. 113) zu erforschen, um so zur Kenntnis der Arbeit (Energie) zu gelangen, welche für den Verlauf eines chem. Vorgangs aufgewendet werden muß; denn chem. Vorgänge dienen einerseits dazu, aus ihnen Arbeit zu gewinnen, z. B. durch Verbrennen von Kohle, andererseits muß zur Durchführung vieler chem. Vorgänge Arbeit aufgewendet werden, z. B. zur Darstellung von Aluminium aus Aluminiumoxyd, von Chlor u. Natrium aus Kochsalz.

Da das Wesen der Affinität, wie das der Schwerkraft, unbekannt ist, man also nur ihre Wirkung u. ihre Abhängigkeit von anderen Größen kennt, so sucht man die Arbeit der chem. Affinität durch die physik. leicht meßbare Arbeit anderer Kräfte, welche chem. Vorgänge begleiten, festzustellen, weshalb die Erforschung der Beziehungen zwischen chem. Energie u. den anderen Energiearten von Bedeutung ist.

### *Ursachen chemischer Vorgänge.*

Die Hauptursache chem. Vorgänge sucht man in einer den Atomen zukommenden Anziehungskraft, der chem. Verwandtschaft oder chem. Affinität (S. 5), welche also veranlaßt, daß sich gleiche oder versch. Atome zu einer Mol. verbinden u. daß die Eigensch. gleichartiger Atome in ihren versch. Verb., je nach ihrer Anordnung in der Mol. stark voneinander abweichen, sowie daß die Eigensch. der Verb. meist sehr versch. sind von den Eigensch. der sie bildenden freien Elemente.

Zur Erklärung der versch. Reaktionsfähigkeit der Elemente u. der versch. Festigkeit, mit der die Atome in den einzelnen Verb. verkettet sind, muß man annehmen, daß die gegenseitige chem. Affinität der Atome mit deren Natur sich bedeutend ändert, u. zur Erklärung dafür, daß sich gleichartige Atome zu einer Mol. vereinigen können, muß man annehmen, daß auch zwischen gleichartigen Atomen eine Affinität vorhanden ist, welche sich ebenfalls mit der Art der Atome bedeutend ändert.

Die chem. Affinität wird durch best. Außenelektronen der Atome bewirkt (s. S. 41,5) u. ist ein Faktor der chem. Energie (S. 116).

Der Verlauf eines chem. Vorgangs ist aber nicht nur von der Größe der Affinität der reagierenden Stoffe, sondern auch von den vorhandenen Massen dieser Stoffe, sowie sich beteiligenden anderen Kräften abhängig.

Die Beeinflussung der chem. Affinität durch Wärme u. andere Energiearten (S. 116) ist nur scheinbar, da hierdurch nur die Reaktionsgeschwindigkeit des chem. Vorgangs geändert wird (S. 110); die betr. Energiearten gehen dabei in mech. Energie über, indem sie die Bewegung der Atome verstärken u. so dieselben näher bringen u. zur Vereinigung anregen, wobei aber auch diese Bewegung so heftig werden kann, daß die entstandenen neuen Mol. wieder in ihre Atome zerfallen.

Weder die unter gew. Umständen (s. unten) bei einem chem. Vorgang auftretende Wärmemenge, noch die Geschwindigkeit des Verlaufs eines chem. Vorgangs sind ein Maß für die Affinitätsgröße (s. S. 6), hingegen die maximale äußere Arbeit (die freie Energie), welche bei chem. Prozessen, die ohne Zufuhr äußerer Energien verlaufen, gewonnen wird.

Die maximale äußere Arbeit, also die chem. Affinität, ist berechenbar



aus der Gleichgewichtskonstante eines chem. Vorgangs (S. 107) oder aus der Größe der elekt. Spannung reversibler galvan. Ketten u. ferner aus der Erkenntnis, daß die bei chem. Vorgängen auftretenden Wärmemengen doch ein Maß für die Affinitätsgrößen sein können, wenn man sie auf den absoluten Nullpunkt bezieht (S. 66).

Die Feststellung der Affinitätsgröße wird dadurch erschwert, daß bei den meisten chem. Vorgängen der Unterschied mehrerer Affinitätswirkungen in Betracht kommt; z. B. ist bei der Reaktion  $H_2 + J_2 = 2 HJ$  nicht nur die Affinität zwischen den H- u. J-Atomen maßgebend, sondern es muß auch, bevor jedes dieser Elemente seine Affinität äußert, die Affinität gelöst werden, welche je zwei Atome in der Mol. zu  $H_2$  u.  $J_2$  zusammenhält.

Die Annahme einer größeren gegenseitigen Affinität für zwei Elemente, die sich vereinigen, ist oft falsch, da solche chem. Vorgänge häufig umkehrbar sind u. sich dann die beteiligten Elemente verbinden, welche beim ersten Vorgang eine kleinere chem. Verwandschaft zueinander zeigten.

#### Arten chemischer Vorgänge.

Jeder chem. Vorgang, d. h. die Bildung oder Zerlegung einer Verb., ist eine Verbindung oder Zersetzung oder Umsetzung der beteiligten Mol.

Nach der Zahl der den chem. Vorgang einleitenden gleich- oder verschiedenartigen Mol. heißt derselbe uni- oder monomolekular (z. B.  $N_2O_4 = 2NO_2$ ), bimolekular (z. B.  $KOH + HCl = KCl + HOH$ ), trimolekular (z. B.  $2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$ ) usw. oder Reaktion erster Ordnung, zweiter Ordnung usw.

Während man allgemein chem. Vorgänge in synthet. u. analyt. einteilt, kann man speziell, nach den Veränderungen der beteiligten Stoffe viele Arten von chem. Vorgängen unterscheiden; eine scharfe Einteilung ist aber nicht möglich, denn manche chem. Vorgänge können zu mehreren Arten gehörend betrachtet werden u. manche chem. Vorgänge verlaufen nebeneinander; z. B. muß jeder chem. Vereinigung eine Zerlegung der miteinander reagierenden Stoffe vorausgehen (bei Elementen eine Zerlegung der Mol. in Atome).

Vereinigen sich ungleiche Elemente oder Verb. miteinander, so heißt dies Verbindung; z. B.  $Hg_2 + Cl_2 = 2 Hg Cl$ ,  $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ .

Verbindet sich ein Element mit einer Verb., so heißt dies statt Verbindung auch Addition; z. B.  $AgS + 2 O_2 = AgSO_4$ ;  $C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$ .

Geht eine Verb. in eine andere von gleichem Mol.-Gew. über, so heißt dies isomere Umlagerung, z. B.  $CH_3^-CH^+N^+OH = CH_3^-CO^-NH_2$ ; entsteht eine Verb. von vielfachem Mol.-Gew., so heißt dies polymere Umlagerung, z. B.  $6 CH_2O = C_6H_{12}O_6$ ; geht ein Element in eine andere Modif. über, so heißt dies allotrope Umlagerung, z. B.  $3 O_2 = 2 O_3$ .

Spaltet sich eine Verb. in einfachere oder in ihre Elemente, so heißt dies Zerlegung, Zersetzung, Spaltung; z. B.  $2 HgO = 2 Hg + O_2$ .

Bildet sich bei einer Spaltung die ursprüngl. Verb. wieder aus den Spaltprodukten zurück, sobald die spaltende Ursache aufhört, so heißt dies Dissoziation (S. 75), z. B.  $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$ ;  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ .

Tauschen ungleiche Verb. Bestandteile gegenseitig aus, so heißt dies doppelter oder mehrfacher Umsatz u. nach der Anzahl der miteinander reagierenden Mol. zweifacher Umsatz, z. B.  $AgNO_3 + NaCl$  u.  $AgCl + NaNO_3$ , dreifacher Umsatz, z. B.  $CaCl_2 + 2 KOH = 2 KCl + Ca(OH)_2$  usw.

Tauscht eine Verb. eines ihrer Elemente gegen ein anderes aus, so heißt dies einfacher Umsatz oder Substitution (s. S. 28 u. org. Chemie).



*Verlauf chemischer Vorgänge.*

Der Verlauf chem. Vorgänge erfolgt vollkommen oder nur bis zu einem best. Gleichgewichtszustande zwischen den Ausgangsstoffen u. den Endprodukten; ferner erfolgt die Geschwindigkeit des Verlaufs versch. chem. Vorgänge (die Reaktionsgeschwindigkeit) verschieden rasch.

**1. Gesetz der Massenwirkung u. chem. Gleichgewicht.**

Der vollkommene oder teilweise Verlauf, sowie die Geschwindigkeit chem. Vorgänge sind nicht abhängig von der Menge der beteiligten Stoffe, sondern von deren Konzentration u. werden dementspr. beherrscht von dem Gesetz der Massenwirkung (Gesetz von Guldberg u. Waage).

Dieses besagt, daß die chem. Wirkung der an einem chem. Vorgänge teilnehmenden Stoffe proportional ist deren wirk-samer Masse oder Konzentration, d. h. der in der Volumeinheit des Reaktionsgemisches vorhandenen Gewichtsmengen der betr. Stoffe (z. B. der im Liter der betr. Gase oder Lös. enthaltenen Grammmolekeln).

Da nach dem Massenwirkungsgesetz das Bestreben, mit welchem sich ein Stoff umzuwandeln strebt, mit seiner Konz. wächst, so wird bei einem chem. Vorgänge infolge der Verminderung der Ausgangsstoffe deren Bestreben zur Umwandlung immer geringer u. hört zuletzt ganz auf.

Infolge der Vermehrung der Produkte wird deren Bestreben zur Rückverwandlung in die Ausgangsstoffe immer größer u. schließlich wird dadurch die gegenseitige Einw. der Stoffe aufgehoben u. es findet ein scheinbarer Stillstand des chem. Vorgangs statt, ehe er sich vollkommen vollziehen konnte, d. h. es tritt chem. Gleichgewicht ein, also ein Zustand, in welchem noch Stoffe, die sich sonst beeinflussen, nebeneinander bestehen können, ohne sich zu ändern (Beispiele S. 109).

Theoretisch können alle chem. Vorgänge nur bis zu einem Gleichgewichtszustand verlaufen; derselbe ist aber oft so stark nach einer Seite verschoben, daß die Stoffe, welche auf der anderen Seite unverbunden bleiben, wegen ihrer geringen Menge nicht mehr nachweisbar sind, d. h. der chem. Vorgang verläuft anscheinend vollkommen.

Auch die physik. Änderungen der Stoffe unterliegen dem Gesetz der Massenwirkung; z. B. besteht zwischen W. u. Eis, ferner zwischen W. u. Wasserdampf bei jeder best. Temp. u. jedem best. Druck ein best. Gleichgewichtszustand, ebenso zwischen den versch. Kristallformen des Schwefels, zwischen einer Lös. u. noch ungelöst in dieser vorhand. Stoff, usw.

Nach Eintritt des Gleichgew. besteht also ein best. Verhältnis (K) zwischen Konz. der entstandenen Stoffe ( $k_1$ ) u. der zuerst vorhandenen Stoffe (k) oder zwischen Reaktionsgeschwindigkeit auf seiten der entstandenen Stoffe ( $k_1$ ) u. auf seiten der anfangs reagierenden Stoffe (k); dieses Verhältnis  $k_1/k = K$  heißt Gleichgewichtskonstante (S. 110).

Das chem. Gleichgew. kann nicht nur eine Verschiebung bis zum scheinbar vollkommenen Verlauf eines chem. Vorgangs erleiden, sondern auch eine nur teilweise Verschiebung, entweder nach der Richtung der reagierenden oder der entstehenden Stoffe, also eine Änderung der Gleichgewichtskonstante K durch Änderung der Konz. eines der beteiligten Stoffe, sowie durch Änderung der Temp. oder des Drucks.



Die Verschiebungen des chem. oder physik. Gleichgew. durch äußere Bedingungen werden zusammengefaßt durch das Gesetz vom Widerstand gegen den Zwang (Gesetz des beweglichen Gleichgew. von Le Chatelier u. van't Hoff, Prinzip vom kleinsten Zwang, thermodynamisches Prinzip): Wird ein chem. oder physik. Gleichgew. durch äußeren Einfluß (= Zwang, z. B. Temp., Druck, Konz.) gestört, so sucht es diesen möglichst zu verkleinern, d. h. es verschiebt sich in der Richtung, die den äußeren Einfluß verbraucht oder vermindert.

Dieses Gesetz gestattet also vorherzusagen, in welcher Richtung ein chem. oder physik. Gleichgew. verändert werden kann, z. B.:

Vermehrung eines der Bestandteile führt die Reaktion nach der Richtung, wo diese Bestandteile verbraucht werden, Verminderung führt nach der Richtung, wo dieser Bestandteil gebildet wird.

Erwärmung führt die Reaktion nach der Richtung, wo ein Bestandteil nach der Richtung, wo Wärme braucht, Abkühlung nach der Richtung, wo ein Bestandteil entsteht, der zur Bild. Wärme abgeben muß.

Druckerhöhung führt die Reaktion nach der Richtung, wo diese verbraucht wird, indem Volumverminderung eintritt, Druckverminderung führt nach der Richtung, wo Druck verbraucht wird, also Volumvermehrung erfolgt.

Zusammengepreßtes Eis schmilzt, da Wasser ein kleineres Volum einnimmt wie Eis; das Gleichgew.  $\text{N}_2\text{O}_4$  (2 Volume)  $\rightleftharpoons$   $2\text{NO}_2$  (4 Volume) wird bei Druckzunahme nach links, bei Druckabnahme nach rechts verschoben.

Stickstoff (N) u. Sauerstoff (O) vereinigen sich mit zunehmender Temp. zu Stickoxyd (NO), das über  $1200^\circ$  wieder zerfällt  $\text{N} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}$ , während bei  $3000^\circ$  am meisten davon entsteht; man muß daher sehr rasch auf  $1200^\circ$  abkühlen um gute Ausbeute zu erlangen.

Zur Vermeidung des Wiederzerfalls so entstandener Verb. benützt man ein ganz plötzliches Temperaturgefälle, einen sog. heißkalten Raum, wie er z. B. im elektr. Funken vorliegt (S. 122) oder eine Devillesche Röhre, d. h. ein glühendes Porzellanrohr, durch das die reagierenden Gase strömen u. das im Innern ein von kaltem W. durchflossenes Platinrohr enthält.

## 2. Umkehrbare u. nicht umkehrbare chem. Vorgänge.

Da im Gleichgewichtszustand die Reaktionsgeschwindigkeit auf beiden Seiten des chem. Vorgangs gleichgroß ist, so folgt daraus, daß bei allen Vorgängen, die zu einem Gleichgewichtszustande führen, dieser erreichbar sein muß, gleichviel ob die Reaktion ihren Anfang bei den Ausgangsstoffen oder bei den Endprodukten nimmt, weshalb solche Vorgänge umkehrbare (inverse oder reversible) Vorgänge heißen.

Man bezeichnet umkehrbare Reaktionen, indem man in den chem. Gleichungen das Zeichen = durch  $\rightleftharpoons$  ersetzt, wodurch auch angedeutet wird, daß hier keine wahre chem. Gleichung vorliegt, denn die auf beiden Seiten stehenden Stoffmengen sind nicht gleich; z. B. Jodwasserstoff (HJ) gibt bei  $445^\circ$  das Gleichgew. (80 Proz.)  $\text{HJ} \rightleftharpoons \text{H} + \text{J}$  (20 Proz.).

Wie einseitige Wegnahme von Gewichten das Gleichgew. einer Wage stört, so stört auch die einseitige Entfernung von Bestandteilen das chem. u. physik. Gleichgew.

Entstehen daher bei gegenseitiger Einwirkung der Stoffe unlösliche oder flüchtige Produkte, so verläuft ein Vorgang nicht bis zu einem best. Gleichgew., sondern vollkommen, da dann diese Produkte aus der Wirkungssphäre ausgeschieden werden, so daß dieselbe Reaktion, welche die Bildung der ersten Mengen



unl. oder flücht. Stoffe bewirkt, sich stets aufs neue wiederholen kann, bis die Reaktion vollständig verlaufen ist.

Findet aber bei einem chem. Vorgang keine Entfernung eines der Produkte statt, so verläuft derselbe unvollkommen u. ist umkehrbar; findet Entfernung eines der Produkte statt, so verläuft der chem. Vorgang vollkommen u. ist nicht umkehrbar, also irreversibel; zu letzteren Vorgängen gehören namentlich die, welche nur unter andauernder Energiezufuhr erfolgen (S. 118).

Läßt man glühendes Eisen (Fe) u. Wasserdampf ( $H_2O$ ) in einem verschlossenen Raume (s. unten) aufeinander einwirken, so entsteht ein Gleichgewichtssystem, welches neben Eisenoxyduloxyd ( $Fe_3O_4$ ) u. Wasserstoff (H) auch Eisen u. Wasserdampf enthält:  $3 Fe + 4 HOH \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4 H_2$ ; dasselbe Gleichgewicht wird erhalten, wenn man Eisenoxyduloxyd mit Wasserstoff in einem verschlossenen Raume glüht (s. unten).

Läßt man auf glühendes Eisen Wasserdampf derart einwirken, daß der entstehende H entweichen kann, so wird das Gleichgew. gestört u. es muß sich zur Wiederherstellung desselben immer neuer H bilden; da aber der H entweicht, so ist das Gleichgew. nicht erreichbar u. der Vorgang muß daher vollkommen verlaufen:  $3 Fe + 4 HOH = Fe_3O_4 + 4 H_2$ .

Dasselbe ist der Fall, wenn man auf glühendes Eisenoxyduloxyd H einwirken läßt:  $Fe_3O_4 + 4 H_2 = 3 Fe + 4 HOH$ , da der Wasserdampf entweicht.

Auch wenn keine unl. oder flüchtigen Stoffe entstehen, kann die Reaktion oft vollkommen oder fast vollkommen verlaufen, wenn großer Überschuß eines der Stoffe vorliegt.

Bringt man eine Säure mit einem Alkohol zusammen, so entsteht W. u. ein Ester, z. B.  $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + HOH$ ; diese Reaktion geht bei gew. Temp. nur langsam bis zum Gleichgewichtszustande vor sich, erhitzt man aber in einem geschlossenen Gefäße auf  $100^\circ$ , so tritt bereits nach einigen Stunden der Gleichgewichtszustand ein; das Verhältnis der vorhandenen Mengen der vier reagierenden Stoffe ist in jedem Augenblicke bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes ein für die Ausgangsstoffe abnehmendes, für die Produkte zunehmendes.

Vermehrt man aber die Menge (also die Konz.) eines der reagierenden Stoffe, so kann man die Reaktion beliebig nach der einen oder anderen Richtung über den Gleichgewichtszustand hinaus fortschreiten lassen; z. B. verläuft bei Einwirk. von viel Säure auf wenig Alkohol, oder von viel Alk. auf wenig Säure der Vorgang der Esterbild. fast vollständig u. andererseits wird bei Einwirk. von viel Wasser auf wenig Ester der letztere fast vollständig wieder zerlegt.

Bei den meisten chem. Vorgängen handelt es sich um Gleichgewichtszustände, vollkommene Umsetzungen gehören zu den Seltenheiten; jedenfalls hört bei letzteren in den meisten Fällen die Reaktion auf, bevor die Grenze des möglichen Umsatzes erreicht ist, allein die Mengen, die bei einem solchen Gleichgewichtszustande unverbunden bleiben, entziehen sich wegen ihrer Geringfügigkeit dem Nachweise.

Vollkommen verlaufende, nicht umkehrbare, chem. Reaktionen finden dementspr. nur scheinbar statt.

Zu den umkehrbaren Reaktionen gehören sowohl die thermischen (S. 44), als auch die elektrol. (S. 80) Dissoziationen, welche daher gleichfalls dem Massenwirkungsgesetz folgen u. bis zu einem Gleichgewichtszustande verlaufen.

Ist für den Gleichgewichtszustand der Dissoziationsgrad  $\alpha$  u. das gesamt



Volum  $v$ , so wird sowohl bei der thermischen Dissoz. (z. B.  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ ), wie bei der elektrol. Dissoz. (z. B.  $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ) die Konz. der nicht dissoz. Mol. =  $1 - a/v$  sein, die der Spaltungsprodukte  $a/v$  u.  $a'/v$ , wobei jedoch bei letzterer  $a$  u.  $a'$  gleich groß sein müssen (S. 81).

Nach dem Massenwirkungsgesetz wird man hier für den Gleichgewichtszustand folgende Gleichung erhalten;  $K = a^2/(1-a)v$ , wobei die sich daraus ergebende Gleichgewichtskonstante  $k'/k$  (S. 107) Dissoziationskonstante oder Affinitätskonstante heißt u. ebenfalls mit  $K$  bezeichnet wird.

Spaltet sich z. B. ein Elektrolyt  $A B$  bei Auflösung in die Ionen  $A + B$ , u. sind die betr. Konzentrationen  $c'$ ,  $a'$ ,  $b'$ , so ist nach dem Massenwirkungsgesetz  $K c' = a' b'$ ; ist die Lös. mit  $A B$  bei der gegebenen Temp. gesättigt, so wird ein Niederschlag erscheinen, wenn das Produkt  $a' b'$  (das Löslichkeits- oder Ionenprodukt) überschritten wird; anderseits wird der Niederschlag sich lösen, wenn das Löslichkeitsprodukt sich verkleinert.

Bei Gegenwart eines Niederschlags ist das Produkt der Ionenkonz. in der angrenzenden Lös. konstant u. diese Konstante ist das Löslichkeitsprodukt; die Bild. eines Niederschlags ist also nur möglich, wenn die ihn bildenden Ionen in solchen Mengen vorhanden sind, daß das Produkt ihrer Konz. mindestens dem Löslichkeitsprodukt gleichkommt.

### 3. Geschwindigkeit chem. Vorgänge.

Die Geschwindigkeit des Verlaufs chem. Vorgänge heißt Reaktionsgeschwindigkeit u. wird gemessen durch das Verhältnis der in der Raumeinheit umgesetzten Stoffmengen (Grammol. im Liter einer Lös.) zu der dabei verlaufenen Zeit.

Das Massenwirkungsgesetz gibt, wie S. 144 gezeigt wurde, nicht nur Auskunft wie der Gleichgewichtszustand sich mit dem Mengenverhältnis der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe ändert, sondern auch über die Geschwindigkeit, mit welcher derselbe erreicht wird.

Es ist sowohl das Grundgesetz für das chem. Gleichgewicht, als auch für die Reaktionsgeschwindigkeit; auch letztere ist der Konz. der vorhandenen, reagierenden Massen proportional (S. 107), vorausgesetzt, daß der Vorgang bei konstanter Temp. verläuft (S. 111).

Man nimmt an, daß alle chem. Vorgänge, welche erst durch äußere Einflüsse erfolgen, auch freiwillig bei gew. Temp. stattfinden (S. 6).

Der meist zu rasch oder zu langsam erfolgende Verlauf chem. Vorgänge erschwert in vielen Fällen, namentlich in Lös. der Elektrolyte, die genaue Bestimmung der Größe der Reaktionsgeschw.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei allen chem. Vorgängen zuerst am größten u. wird dann immer kleiner; schon zuerst sehr klein ist sie bei der Bild. u. Zersetzung org. Verb., so daß sich dieselbe hier leicht messen läßt u. ebenso in Gasen, wenn man hohe Temp. vermeidet, während Vorgänge die zwischen Ionen stattfinden, momentan, also nicht meßbar verlaufen.

Am einfachsten ist die Best. beim homogenen Gleichgew. (S. 113) u. hier wieder bei den nicht umkehrbaren, also vollkommen verlaufenden Reaktionen, namentlich wenn nur ein einziger Stoff Konzentrationsänderungen erleidet, z. B. wenn die Geschw. des Prozesses  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (Rohrzucker) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (Dextrose) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (Lävulose) bei Gegenwart einer Säure messend verfolgt wird.

Die Reaktionsgeschw. chem. Vorgänge in heterogenen Systemen (z. B. die Auflös. von Metallen oder Oxyden in Säuren, S. 68).



ist noch wenig erforscht, da sie außer von der Temp. noch von vielen anderen Umständen (der Oberfläche der eintauchenden Stoffe, der Erschütterung u. der Diffusionsfähigkeit der Stoffe usw.) abhängt.

Die Auflösungsgeschw. von manchen Metalloxyden in Säuren, u. diejenige beim physik. Vorgang des Lösens fester Stoffe, ist in jedem Zeitmomente proportional dem Unterschiede zwischen der in jenem Momente herrschenden Konz. u. der Konz. der betr. Lös. im gesätt. Zustande; sie wird namentlich durch die Diffusionsgeschw. in der Grenzschicht zwischen den vorhandenen Phasen (S. 154) bestimmt.

Verläuft ein chem. Vorgang fast oder ganz vollständig, so ist im allgemeinen nach einer Zeit, welche zehnmal so groß ist, wie die zum Ablaufe der halben Reaktion erforderliche, der noch nicht umgesetzte Teil des Systems unter den Betrag des Meßbaren herabgesunken.

Bei diesen Reaktionen ist die Geschw. der entgegenges. Reaktion äußerst klein, daher kommt nur die Reaktionsgeschw. der aufeinander wirkenden Ausgangsstoffe in Betracht, welche in jedem Augenblicke proportional ist dem Produkte der Konz. der noch nicht chem. umgesetzten Ausgangsstoffe (der aktiven Masse) und einem konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten (der Geschw.- oder Reaktionskonstante).

Verläuft ein chem. Vorgang nur bis zum Gleichgewicht, so muß in diesem die Reaktionsgeschw. auf beiden Seiten des Systems gleich groß geworden sein, d. h. es müssen sich die Ausgangsstoffe der Reaktion ebenso rasch vereinigen, wie sich die Produkte wieder zu den Ausgangsstoffen zurückbilden.

Es läßt sich also beim Gleichgew. zwar direkt weder die Geschwindigkeit des Umsatzes der Ausgangsstoffe, noch die des gleichzeitig stattfindenden Umsatzes der Produkte messen, aber man kann diesen Vorgang so betrachten, als ob die entgegengesetzten Reaktionen unabhängig nebeneinander verliefen (Prinzip der Koexistenz) u. die Differenz dieser beiden Geschwindigkeiten ist meßbar, da sie ja der Geschwindigkeit entsprechen muß, mit welcher die Reaktion dem Gleichgew. zustrebt.

#### 4. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Reaktionsgeschw. ist außer von der Art u. der Konz. der aufeinander wirkenden Stoffe auch abhängig von der Natur des Lösungsmittels, von Temp., Belichtung u. Katalysatoren, sowie bei Gasen auch vom Druck; diese neben der Art u. Konz. der reagierenden Stoffe die Reaktionsgeschw. beherrschenden Faktoren heißen Affinitäts- od. Geschw.-Koeffizient od. Parameter.

Licht kann die Reaktionsgeschw. beschleunigen u. verzögern, wobei auch die Wellenlänge des Lichts in Betracht kommt; es gibt Reaktionen, die durch Strahlen einer best. Wellenlänge beschleunigt, durch Strahlen einer anderen Wellenlänge verlangsamt werden (s. Photochemie).

Erhöhung der Temp. beschleunigt, Erniedrigung der Temp. verlangsamt die Reaktionsgeschw. stets u. zwar für je  $10^{\circ}$  meist auf das Zweifache (Reaktionsgeschw.-Temperatur-Regel).

Daher sucht man Reaktionen, deren Verlauf bei gew. Temp. zu heftig erfolgt, durch Abkühlen zu mäßigen u. solche, deren Verlauf zu langsam ist, durch Erwärmen zu beschleunigen; sind die reagierenden Stoffe, bzw deren

$\rightleftharpoons \text{NH}_3$   
die  
kte  $a/v$   
(S. 81).  
wichts-  
daraus-  
stante  
wird.  
 $A + B$ ,  
rkungs-  
sättigt,  
keits-  
erschlag

onz. in  
rodukt;  
denden  
minde-

heißt  
nis der  
r einer

ht nur  
hältnis  
ber die

leich-  
auch  
lassen  
stanter

äußere

t. Vor-  
te, die

erst am  
bei der  
läßt u.  
ge die

hgew.  
en ver-  
onzon-  
 $\text{H}_2\text{O}_{11}$   
e) bei

genen  
S. 68).



Lösungsmittel flüchtig so nimmt die Erhitzung in verschlossenen Gefäßen (Autoklaven) oder Röhren vor.

Das Erhitzen vieler org. Verb., die sich verbinden sollen, erfolgt in solchen Gefäßen nicht wegen des erreichbaren, höheren Drucks, sondern wegen der erreichbaren, höheren Temperatur.

Druck ändert die Reaktionsgeschw. nur bei multimolekularen Reaktionen von Gasen; u. zwar bei bimolekularen proportional dem Druck, bei trimolekularen proportional dem Quadrate des Drucks (S. 106).

Natur des Lösungsmittels, sowie kleine Änderungen desselben, beeinflussen die Reaktionsgeschw. der betr. Reaktionen.

Katalysatoren (s. S. 7) können die Reaktionsgeschw. beschleunigen (pos. Katalysatoren) oder verlangsamen (neg. Katalysatoren); oft kann die Wirkung eines Katalysators durch Zusatz eines anderen Stoffes (Antikatalysator) vernichtet werden (sog. Vergiftung); man unterscheidet auch (nicht ganz korrekt) nach der Art der Wirkung allg. u. spezielle Katalysatoren.

Pos. Katalysatoren sind vor allem Säuren u. Basen, von denen eine geringe Menge fast alle langsam verlaufenden Prozesse beschleunigt, vorausgesetzt, daß sich diese nicht mit einem der reagierenden Stoffe verbinden; auch Belichtung kann zuweilen wie ein Katalysator wirken (S. 7).

Feinverteilte Metalle der Platingruppe, namentlich Platin u. Palladium, können Reduktions- u. Oxydationsvorgänge beschleunigen (S. 7).

Viele Metalloxyde beschleunigen die Entwicklung von Sauerstoff aus sauerstoffreichen Verb., z. B. aus  $\text{KClO}_3$ , Chlorkalk usw.

Geringe Wasserdampfmengen beschleunigen viele Reaktionen, z. B. explodiert ein trocknes Gemenge von  $\text{CO} + \text{O}$  nur sehr schwer, trocknes  $\text{HCl}$ - und  $\text{NH}_3$ -Gas vereinigen sich nicht, usw.

Viele pos. Katalysatoren spielen in der Technik eine große Rolle, z. B. in der Schwefelsäurefabrikation, bei welcher versch. Katalysatoren (Platin,  $\text{NO}$  usw.) für die Verbindung von  $\text{SO}_2 + \text{O}$  dienen.

Sowohl in der Technik als auch in der Biologie sind von größter Bedeutung die Enzyme (ungeformte Fermente) genannten pos. Katalysatoren, welche den Eiweißstoffen nahe stehen (s. diese).

Gewisse Metallsole (S. 87) wirken ähnlich wie Enzyme u. können wie diese durch giftige Stoffe geschwächt, bzw. vernichtet werden.

Neg. Katalysatoren sind nur vereinzelt bekannt; z. B. verzögern Spuren von Mannit oder Benzylalkohol die Oxydation v. Natriumsulfid in wäss. Lös.; auch Licht kann als Katalysator wirken (S. 133).

Autokatalyse heißt die katalyt. Spaltung einer Verb. durch einen ihrer sich abspaltenden Bestandteile; z. B. gehen Oxycarbonsäuren leicht in ihre Anhydride (Lactone) über u.  $\text{H}$ -Ionen beschleunigen diesen Übergang; da Oxysäuren als Säuren  $\text{H}$ -Ionen abspalten, beschleunigen sie ihre eigene Zersetzung.

Manche chem. Vorgänge verlaufen mit Katalysatoren in anderer Richtung wie ohne diese u. versch. Katalysatoren können oft eine chem. Reaktion ganz verschieden verlaufend machen.

Katalysatoren beeinflussen nicht die chem. Affinität, leiten also eine chem. Reaktion nicht ein u. ändern nicht die Gleichgewichtskonst., sondern nur die Geschwindigkeitskonst., denn der Katalysator muß die von links nach rechts verlaufende Gleichgewichtsreaktion im gleichen Maße ändern wie die umgekehrt verlaufende Reaktion.

Aus diesem Grunde müßten Enzyme auch imstande sein, Verb. aus den Stoffen aufzubauen, welche sie in diese Stoffe spalten, u. auf diese Art aus



einfachere Spaltlingen sehr komplizierte Verb. herzustellen, z. B. Di- und Polysaccharide aus den Monosacchariden, Glykoside aus ihren Bestandteilen u. Eiweißstoffe aus deren Spaltlingen, was zum Teil gelungen ist.

Die Wirkung neg. Katalysatoren beruht vielleicht oft darauf, daß pos. Katalysatoren gebunden oder zerstört werden.

Die Wirkung pos. Katalysatoren hat versch. Ursachen, oft läßt sie sich mit der Wirkung frischen Öles auf ein Uhrwerk vergleichen, dessen Räderachsen sich infolge dickgewordenen alten Öles vorher mit großer Reibung, also sehr langsam bewegten; die leichtere Angreifbarkeit der Metalle durch Säuren bei Anwesenheit von Spuren von Metallsalzen beruht auf Bild. einer galvan. Kette (S. 129,1), die Vereinigung von Gasen usw. bei Gegenwart von feingepulverten Metallen ist eine Oberflächenwirkung derselben.

Oft läßt sich die Wirkung auf Zwischenreaktionen zurückführen, indem der Katalysator zuerst mit einem der reagierenden Stoffe eine unbeständige Verb. bildet, welche sich dann mit dem anderen Stoff weiter chem. umsetzen kann, so daß der Katalysator dann wieder frei wird; z. B. oxydiert Luft Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure, wenn geringe Mengen von Stickoxyd (NO) anwesend sind, weil dieses mit dem Sauerstoff der Luft unbeständiges Stickstoffdioxyd (NO<sub>2</sub>) bildet, das unter Rückbild. von NO oxydiert.

Solche Vorgänge, bei denen ein leichtenstehendes, unbeständiges Zwischenprodukt eine nicht von selbst eintretende Reaktion bewirkt, heißen verbundene oder gekoppelte oder induzierte Reaktionen.

### 5. Einteilung der chem. u. physik. Gleichgewichte.

Die Einteilung erfolgt nach homogenen u. heterogenen Systemen.

System heißt die Gesamtmenge aller Stoffe, welche sich an einem physik. oder chem. Vorgange beteiligen, also dem Gleichgewichtszustande zustreben oder sich in demselben befinden.

Homogene Systeme oder homogene Gleichgew. heißen solche Systeme, in denen die beteiligten Stoffe nicht mechan. trennbar sind; chem. homogene Systeme sind bei Gasen z. B.  $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2 HJ$ , bei Flüss. z. B. Äthylalkohol  $C_2H_5OH + CH_3COOH$  (Essigsäure)  $\rightleftharpoons$  (Äthylacetat)  $CH_3COOC_2H_5 + HOH$  (Wasser), bei festen Stoffen z. B.  $BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + Na_2SO_4$ ; physik. homogene Systeme sind z. B. gasförmige oder flüss. oder feste Lös.

Heterogene Systeme oder heterogene Gleichgew. heißen solche Systeme, in denen die beteiligten Stoffe mechan. trennbar sind; fehlen gasförmige Stoffe, so heißen sie auch kondensierte Systeme; ein heterogenes System ist aber nicht durch Mischen beliebiger Bestandteile herstellbar, sondern ist ein Gemenge von Bestandteilen, die zueinander chem. oder physik. in einem best. Zusammenhang stehen; chem. heterogen sind z. B.  $CaCO_3$  (fest)  $\rightleftharpoons$   $CaO$  (fest) +  $CO_2$  (Gas) oder  $NH_4Cl$  (fest)  $\rightleftharpoons$   $NH_3$  (Gas) +  $HCl$  (Gas); physik. heterogene Systeme sind z. B. Wasser  $\rightleftharpoons$  Eis, Wasser  $\rightleftharpoons$  Wasserdampf, ungelöster Stoff  $\rightleftharpoons$  Lösung, monokliner Schwefel  $\rightleftharpoons$  rhombischer Schwefel, Schmelze  $\rightleftharpoons$  Eutektikum (S. 73).

#### a. Phasen, Komponenten, Freiheiten.

Das heterogene Gleichgew. wird bedingt durch die Anzahl seiner Phasen u. Komponenten, sowie durch die veränderlichen Bedingungen.

Phasen heißen die einzelnen homogenen Bestandteile eines heterogenen Systems, welche durch versch. Oberflächen unterschieden u. mechan. trennbar sind; man unterscheidet feste, flüss. u. gasförmige Phasen.

Systeme, die nur aus Gasen bestehen, also nicht durch Oberflächen unter-



schieden sind, bilden nur eine Phase, Systeme aus versch. festen Stoffen oder versch. sich nicht mischenden Flüss. haben so viele Phasen als Bestandteile.

Auf das Gleichgew. zwischen den einzelnen Phasen übt deren Menge, im Gegensatz zu der in homogenen Systemen (S. 113), keinen Einfluß aus.

Das chem. System  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (fest) +  $4 \text{H}_2$  (Gas)  $\rightleftharpoons$   $3 \text{Fe}$  (fest) +  $4 \text{H}_2\text{O}$  (Gas) sowie das chem. System  $\text{CaCO}_3$  (fest)  $\rightleftharpoons$   $\text{CaO}$  (fest) +  $\text{CO}_2$  (Gas) enthalten je drei Phasen, nämlich zwei feste versch. Phasen u. eine Gasphase (s. oben); das physik. System „Wasser  $\rightleftharpoons$  Wasserdampf“ enthält eine flüss. u. eine gasförmige Phase, das physik. System „Gesätt. wäss. Salzlös.  $\rightleftharpoons$  ungel. Salz“ enthält drei Phasen (flüss. Salzlös., Wasserdampf, festes Salz).

Komponenten oder unabhängige Bestandteile sind nicht alle frei vorhandenen versch. Molekelarten des Systems, sondern nur diejenige kleinste Zahl derselben, welche ausreichend, bzw. notwendig ist, um daraus alle vorhandenen Phasen aufzubauen; z. B. hat das chem. System  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  zwei Komponenten u. drei Phasen (s. diese), denn letztere können alle aus  $\text{CaO}$  u.  $\text{CO}_2$  hervorgehen; das physik. System Eis  $\rightleftharpoons$  Wasser besteht aus den drei Phasen Eis, Wasser u. Wasserdampf, die alle aus Wasser aufgebaut sind, es hat also nur einen Komponenten; das physik. System ges. wäss. Natriumsulfatlös.  $\rightleftharpoons$  ungel. Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) hat 3 Phasen (Salz, Lös. u. Dampf) u. diese lassen sich alle aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u. Wasser, also aus zwei Komponenten, aufbauen;  $\text{Na}_2$  u.  $\text{SO}_4$  sind keine Komponenten, da sie in keiner Phase frei vorkommen.

Veränderliche Bedingungen (Freiheitsgrade, Freiheiten, unabhängige Variable) sind die das Gleichgew. beeinflussenden Faktoren (Druck, Temp. u. Konzent., bzw. Volum), die man innerhalb gewisser Grenzen willkürlich ändern kann (über die man frei verfügen kann), ohne daß die Zahl der Phasen sich ändert.

Z. B. kann das System Eis  $\rightarrow$  Wasser  $\rightarrow$  Wasserdampf in einem verschlossenen Gefäß nur bei  $0,008^\circ$  u. 4,6 mm Quecksilberdruck existieren, jede Änderung von Druck oder Temp. bringt eine der drei Phasen zum Verschwinden, das System hat also keinen Freiheitsgrad, sondern einen best. singulären Punkt; ein Punkt, bei dem alle drei Phasen eines Stoffes nebeneinander bestehen können, heißt dreifacher oder Tripelpunkt.

Über  $0,008^\circ$  kann nur flüss. W. neben Wasserdampf bestehen, u. zwar in einem verschiebbaren Gleichgew.; werden beide in einem verschlossenen Gefäß erhitzt, so steigt mit der Temp. der Dampfdruck, aber beide Phasen bleiben bestehen, so lange W. vorhanden ist, u. ebenso können unter  $0,008^\circ$  nur die beiden Phasen Eis u. Wasserdampf bestehen; beide Systeme haben nur einen Freiheitsgrad u. ebenso das chem. System  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

#### b. Die Phasenregel von Gibbs.

Nach der Zahl der Phasen unterscheidet man zweiphasige Gleichgew., z. B. (flüssig)  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$  (Gas), dreiphasige Gleichgew. usw.

Nach der Zahl der Komponenten unterscheidet man Gleichgew. mit einem Komponenten als solche erster Ordnung, z. B. flüss. Schwefel  $\rightleftharpoons$  fester Schwefel oder (Stickstofftetroxyd)  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_2$  (Stickstoffdioxid), Gleichgew. mit zwei Komponenten als solche zweiter Ordnung, z. B. gesätt. Salzlös.  $\rightleftharpoons$  Salz (Kompon. sind W. u. Salz) usw.

Nach der Zahl der Freiheitsgrade unterscheidet man Gleichgew. ohne Freiheitsgrad als invariante, singuläre oder unveränderliche, z. B. Eis  $\rightarrow$  Wasser  $\rightarrow$  Wasserdampf, Gleichgew. mit einem Freiheitsgrad als monovariante oder vollständige, z. B. Wasser  $\rightleftharpoons$  Wasserdampf oder  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ , Gleichgew. mit zwei Freiheitsgraden als bivariate oder unvollständige, z. B. unges. Salzlös.  $\rightleftharpoons$  Wasserdampf.

Bilden  $n$  Komponenten  $n + 2$  Phasen, so ist kein Freiheitsgrad vorhanden, bilden  $n$  Komponenten  $n + 1$  Phasen, so ist ein Freiheitsgrad vorhanden, d. h. man kann Druck oder Temp. ändern; bilden  $n$  Komponenten  $n$  Phasen u. weniger, so nimmt dementspr. die Zahl der Freiheiten zu.

Aus den gegenseitigen Beziehungen von Komponenten, Phasen u. Frei-



heiten ergibt sich die Möglichkeit des Zustandekommens heterogener Gleichgew., welche zusammengefaßt wird durch die Phasenregel von Gibbs: Ein heterogenes Gleichgew. kann bestehen, wenn die Summe der Zahlen der Freiheitsgrade (F) u. der Phasen (P) um zwei mehr beträgt als die Zahl der Komponenten (K), also wenn  $F + P = K + 2$  ist; ist daher die Zahl der Phasen 3 mit einem Komponenten, wie im System Eis  $\rightarrow$  Wasser  $\rightarrow$  Wasserdampf, so ist kein Freiheitsgrad vorhanden, denn  $1 K + 2 - 3 P = 0 F$ ; ist die Zahl der Phasen 3 mit 2 Komponenten, wie in dem System  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ , so ist ein Freiheitsgrad vorhanden, denn  $2 K + 2 - 3 P = 1 F$  usw.

Die Phasenregel ist unabhängig von jeder Hypothese; sie gestattet die Zahl der Komponenten, Phasen u. Freiheitsgrade für jedes physik. u. chem. Gleichgew. festzustellen u. so ein Hauptziel der Chemie zu erreichen, nämlich die Vorausbestimmung des physik. u. chem. Gleichgewichtssystems unter den versch. Bedingungen von Temperatur, Druck u. Konzentration. Sie läßt alle heterogenen Systeme nach der Zahl der Freiheitsgrade oder Komponenten oder Phasen übersichtlich einteilen.

Sie gestattet die Anzahl der möglichen Gleichgew. zwischen einer beliebigen Anzahl von Stoffen bei gegebenen, äußeren Umständen in heterogenen Systemen zu finden u. ihre Anw. förderte so die Kenntnis von Legierungen, namentlich des Eisens, von krist. Gesteinen, Abraumsalzen, Laven, Schlacken, keramischen Produkten usw., sowie der Bedingungen, unter denen versch. Phasen nebeneinander bestehen; sie führt zur Entdeckung von Ähnlichkeiten zwischen versch. Systemen, die sich bisher der Beobachtung entzogen.

### Umwandlung der Energiearten.

Energie ist Arbeit u. alles andere, was aus Arbeit entstehen u. sich wieder in Arbeit zurückverwandeln lassen kann; Arbeitsleistung oder Energie kann auftreten als mechanische, thermische, elekt. (magnetische), chem. Energie, Lichtenergie u. Radioenergie, u. alle diese Energiearten können ineinander übergehen; das Unzerstörbare bei diesen Übergängen, das also nur die Erscheinungsform wechselt, heißt Energie.

Die Fähigkeit eines chem. Vorgangs Arbeit zu leisten, heißt chem. Energie u. ist veranlaßt durch die chem. Affinität (S.105); chem. Energie kann nur durch Überführung in eine andere Energieart gemessen werden.

Vom Stoff ist die Energie untrennbar; es gibt keinen Stoff ohne Energie u. keine Energie ohne Stoff als Träger derselben; alle Eigensch. der Stoffe (z. B. Farbe, Geruch, Geschmack) sind, abgesehen ihrer Raumerfüllung, nur Energieäußerungen der Stoffe.

§<sup>21</sup> Die Erforschung der Arbeitsleistung eines chem. Vorgangs ist ebenso wichtig, wie die der dabei stattfindenden stofflichen Veränderungen.

Bei allen chem. Vorgängen finden Änderungen der vorhandenen Gesamtenergie statt, welche auf einem veränderten Gehalt des Systems (S. 154) an chem. Energie beruhen, wobei aber meist zugleich noch andere Energiearten in Betracht kommen; entweder findet Abgabe von mech. Energie, Wärme, Elekt. oder Licht statt, wobei diese Energiearten aus der chem. Energie entstehen, oder es findet Aufnahme dieser Energiearten statt, wobei sie in chem. Energie übergehen (Unzerstörbarkeit der Energie S. 8).

Die Beziehungen zwischen chem. Energie u. anderen Energiearten betrachtet die chem. Energetik, welche je nach der Energieart, welche mit der chem. Energie in Beziehung tritt, Mechanochemie, Thermochemie, Elektrochemie, Photochemie, Radiochemie heißt; Ma-



gnetochemie kommt nicht in Betracht, da magnetische Energie außer zu elekt. Energie kaum Beziehungen hat. Freie u. gebundene Energie s. S. 8.

Alle Energiearten lassen sich quantit. ineinander überführen, mit Ausnahme der Wärme (s. Entropie S. 8); ferner sind auch sämtliche Energiearten unfähig ineinander überzugehen (also Arbeit in irgend einer Form zu leisten), wenn sie nicht freiwillig verlaufen können u. kein freiwillig verlaufender Vorgang kann unter gleichen Umständen in versch. Richtung verlaufen.

Arbeitsleistung, also Energie, wird bestimmt durch den Intensitätsfaktor oder das Potential, der die Größe der Kraft angibt, u. den Quantitäts- oder Kapazitätsfaktor, der angibt, wie lange, wieviel oder wie weit die Kraft gewirkt hat.

Z. B. mech. Energie = Kraft  $\times$  Weg oder Masse  $\times$  Geschwindigkeit oder als Volumenergie gemessen = Druck  $\times$  Volum, elekt. Energie = Volt  $\times$  Coulomb oder Stromspannung  $\times$  Strommenge, Wärmeenergie = Temp.  $\times$  Wärmekapazität oder absol. Temp.  $\times$  Entropie, chem. Energie = Chem. Anziehung  $\times$  Stoffmenge oder chem. Affinität  $\times$  umgesetzte Anzahl von Stoffäquivalenten (S. 28).

Jede Energieform hat also zur Messung ihrer Größe eine besondere Einheit, z. B. ist die Einheit der Volumenergie die aus Volum  $\times$  Druck abgeleitete Literatmosphäre, der Wärmeenergie die aus Wärmekapazität  $\times$  Temp. abgeleitete Kalorie usw.; um alle Energieformengrößen in einer Einheit auszudrücken dient das Erg, d. h. die Bewegungsenergie einer Masse von 2 g bei einer Geschwindigkeit von 1 cm in einer Sekunde.

Es ist gelungen, aus Stoffen, welche sich chem. umsetzen, galvanische Ketten herzustellen, in denen die chem. Energie ohne Verlust in elekt. Energie verwandelt wird, u. auch das Umgekehrte ist möglich.

Man kann daher in solchen Fällen die chem. Energie durch die elekt. Energie messen u. so indirekt auch die chem. Affinität der betr. Stoffe, denn da die chem. Affinität der Intensitätsfaktor der chem. Energie ist, so muß man annehmen, daß die chem. Affinität dem Intensitätsfaktor (= der elekt. Spannung oder elektromotorischen Kraft) der elekt. Energie gleichwertig u. also als solche, d. h. in Volts, meßbar ist.

Auch aus der Gleichgewichtskonstante (S. 107) läßt sich die Affinitätsgröße, welche bei der betr. Reaktion in Betracht kommt, berechnen, denn diese Konstante ermöglicht die Berechnung der maximalen Arbeit (S. 8), welche die in vorerwähnten galvanischen Elementen verlaufenden chem. Vorgänge liefern; die maximale Arbeit entspricht aber der elektromotorischen Kraft der reagierenden Stoffe u. diese der chem. Affinitätsgröße; die Gleichgewichtskonst. heißt daher auch Affinitätskonstante.

#### *Beziehungen zwischen chem. Energie u. mechan. Energie (Mechanochemie).*

Mechanische Energie kann sich als Volumenergie äußern, welche das Produkt aus Druck u. Volum ist, oder als Bewegungsenergie, welche das Produkt aus Masse u. Geschwindigkeit ist; auch die Oberflächenspannung, die Adsorption u. die kolloiden Vorgänge gehören zur Mechanochemie. Die bei allen chem. Vorgängen auftretenden Änderungen der Konz. der beteiligten Stoffe sind Äußerung der Volumenergie (Messung derselben s. oben).

Da der Gleichgewichtszustand und auch die Reaktionsgeschwindigkeit namentlich abhängig sind von der Konz. der bei einem chem. Vorgang in der Raumeinheit vorhandenen, aufeinander wirkenden Massen u. eine Änderung der Konz. durch Änderung des Volums erfolgen kann, so ist die Energieart, welche diese Änderungen bewirkt, eine mech. Energieform (die Volumenergie),



weshalb die Lehre vom Gleichgew. u. der Reaktionsgeschwindigkeit auch in der Mechanochemie betrachtet werden kann.

### 1. Umwandlung von Volumenergie in chem. Energie.

Dieselbe zeigt sich allgemein bei den chem. Vorgängen in Gasen u. Lös., indem die Vorgänge bei Gasen vom Druck (also von deren Volum, s. S. 63) u. bei Lös. von deren Konz. beeinflusst werden. Da Gleichgewichtszustand u. Reaktionsgeschwindigkeit namentlich abhängig sind von der Konz. der beim chem. Vorgang in der Raumeinheit vorhandenen, aufeinander wirkenden Massen u. da Änderung der Konz. nur durch Änderung des Volums erfolgen kann, so ist die Energieart, welche diese Änderungen bewirkt, die Volumenergie.

### 2. Umwandlung von chem. Energie in Volumenergie.

Dieselbe ist wenig erforscht. Große mech. Arbeit liefern Sprengstoffe, da sie chem. Verb. sind, die große Mengen chem. Energie aufgespeichert enthalten; diese bei der Umsetzung frei werdende chem. Energie kann man aus der Arbeitsleistung u. der gleichzeitigen Wärmeentwicklung berechnen.

Mit jedem chem. Vorgang ist Volumänderung verbunden, welche am größten bei Gasreaktionen ist, wobei das Gas durch Verschiebung des äußeren Drucks (Luftvolums) neg. oder pos. äußere Arbeit leistet; bei Reaktionen, an denen nur flüss. oder flüss. + feste Stoffe teilnehmen, ist die Volumdifferenz vor u. nach der Reaktion so gering, daß sie nicht in Betracht kommt.

### Beziehungen zwischen chem. Energie u. thermischer Energie (Thermochemie).

Von allen Umwandlungen der chem. Energie in andere Energien (u. umgekehrt) erfolgt die in Wärmeenergie (thermische Energie) am leichtesten; bei allen chem. Vorgängen erfolgt Entwicklung von Wärme oder Aufnahme von Wärme (Reaktionswärme), oft noch von anderen Energiearten begleitet; die einen chem. Vorgang begleitende Änderung des Wärmezustandes gemessen nach Wärmeeinheiten (Kalorien, s. unten) heißt Wärmetönung u. wird in der Chemie auf 1 Gramm oder auf das in Grammen ausgedrückte Atomgew., bzw. Molekelgew. der betr. Stoffe berechnet (S. 13).

Die Gleichung  $S + O_2 = SO_2$  ist z. B. unvollständig, da sie nur die stofflichen, nicht aber die energetischen Vorgänge angibt; die Gleichung  $S + O_2 = SO_2 + 71 \text{ Cal.}$  ist vollständig u. heißt thermochem. Gleichung, da sie angibt, daß ein Grammatom Schwefel ( $S = 32$ ) u. eine Grammol. Sauerstoff ( $O = 32$ ) bei ihrer chem. Verbind. 71 große Kalorien (Cal.) entwickeln.

Wird bei einem chem. Vorgang Wärme entwickelt, so heißt er exotherm oder wärmeerzeugend, wird Wärme aufgenommen, so heißt er endotherm oder wärmebindend u. dementspr. heißt auch die entstehende Verb. exotherm oder endotherm; exotherm. Vorgänge bezeichnet man daher als solche mit pos. Wärmetönung, endothermische als solche mit neg. Wärmetönung u. mißt dieselbe nach Wärmeeinheiten oder Kalorien, indem man zum Messen großer Wärmemengen die große Kalorie (Kilogrammkalorie = Cal.) annimmt, d. h. die Wärmemenge, welche 1 kg Wasser um  $1^\circ$  erwärmt, während zum Messen kleiner Wärmemengen die kleine Kalorie (Grammkalorie = cal.) dient, d. h. die Wärmemenge, welche die Temp. von 1 g Wasser um  $1^\circ$  erhöht.

Die Wärmetönung wird von Temp. u. Aggregatzustand beeinflusst; man bezieht daher dieselbe (die Kalorien) auf den Zustand, in welchem sich die reagierenden Stoffe bei  $18^\circ$  befinden u. fügt, wenn Temp. oder Aggregatzustand sich aus der Gleichung nicht eindeutig ergeben, einen Index zu.



Die Wärmetönung bei einem chem. Vorgang ist dieselbe, gleichviel ob der Vorgang mit einem Male oder durch Zwischenprozesse verläuft, sie ist also nur vom Anfangs- u. Endzustand des Systems bedingt (Gesetz der Wärmesummen von Helmholtz).

Z. B. entwickeln 39 g Kalium mit 36,4 g in W. gelöster Chlorwasserstoffsäure 61,8 Cal., gleichviel ob der Prozeß auf einmal verläuft;  $K + HCl = KCl + H + 61,8 \text{ Cal.}$  oder in zwei Reaktionen:  $K + H_2O = KOH + H + 48,1 \text{ Cal.}$ ;  $KOH + HCl = KCl + H_2O + 13,7 \text{ Cal.}$

Vorgänge mit unendlich kleiner Wärmetönung heißen thermoneutrale. Je nach der Art des Vorgangs, welcher die Wärmetönung veranlaßt, unterscheidet man z. B. Lösungs-, Verdünnungs-, Bildungs-, Schmelz-, Verdampfungs-, Zersetzungs-, Neutralisations- u. Verbrennungswärme, ferner Hydratationswärme (d. h. die bei der Verb. eines Stoffs mit einer bestimmten Anzahl von Wassermoleküle auftretende Wärmetönung) und Dissoziationswärme (d. h. die bei Spaltung eines gelösten Stoffs in seine Ionen auftretende Wärmetönung).

Die auf die Grammolekul. der untersuchten Stoffe berechnete Wärmetönung wird als molekulare Lösungs-, Bildungswärme usw. bezeichnet.

Verbrennungswärme. Sie ist von prakt. Bedeutung als die Wärmemenge, welche frei wird, wenn eine Grammolekul. eines org. Stoffes mit Sauerstoff vollkommen zu Kohlendioxyd ( $CO_2$ ) u. Wasser ( $H_2O$ ) verbrannt wird, da alle Energie, die im Tierkörper u. in Maschinen erzeugt wird, in der Oxydation org. Stoffe ihren Ursprung hat u. die Erforschung des Energiegehalts org. Stoffe durch vollkommene Verbrennung derselben erfolgen kann.

Bildungswärme ist die Wärmemenge, welche bei der Bild. von einer Grammolekul. einer Verb. aus ihren Elementen frei oder gebunden wird, bei org. Verb. entspricht die Bildungswärme der Differenz zwischen der Summe der Verbrennungswärmen ihrer Elemente u. derjenigen der Verb. (Bild. gleicher Verbrennungsprodukte vorausgesetzt).

Jede Verbindung hat eine best. Bildungswärme, welche ihrer Zersetzungswärme gleich ist (Gesetz von Lavoisier u. Laplace).

Neutralisationswärme ist die Wärmemenge, welche frei wird bei Neutralisation eines Grammäquivalents einer in verd. Lös. vorhandenen Säure oder Base. Bei der Neutralisation starker, versch. Säuren wird stets dieselbe Wärmemenge frei (Gesetz der gleichen Neutralisationswärme); beim Mischen verd. Lös. von Elektrolyten findet keine Wärmetönung statt, falls keine undissoziierte Verb. entsteht (Gesetz der Thermoneutralität).

### 1. Umwandlung von thermischer Energie in chem. Energie.

Dieselbe findet statt bei der Bild. endothermer Verb., sowie bei der durch Wärmezufuhr erfolgenden Zerlegung exothermer Verb.; endotherme Verb. enthalten mehr Energie als ihre Komponenten u. zerfallen daher leicht in diese.

Die Bild. endothermer Verb. erfolgt nur langsam u. unter andauernder Wärmezufuhr (oder anderer Energiezufuhr) von außen, wobei infolge der Temperaturerhöhung die Vereinigung der betr. Stoffe durch das Zerfallbestreben der entstandenen Verb. oft nur teilweise stattfindet.

Die Zerlegung exothermer Verb. erfordert andauernde Zufuhr von Wärme (oder andere Energie), ist also ein endothermer Vorgang; sie verläuft meist langsam u. daher nur selten unter Explosion, u. ist durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Komponenten begrenzt, denn da diese Komponenten infolge von Wärmeaufnahme energiereicher sind, als die ursprüngliche Verb., können sie sich wieder in letztere zurückbilden.

Die Zerlegung exothermischer Verb. ist ein Dissoziationsvorgang (S. 74), welcher mit der Temp. zunimmt; z. B. beginnen Wasserstoffgas u. Sauerstoff-



gas nachweisbar von 200° an fortschreitend bis zu 1200° (wo vollkommene Verb., d. h. nicht mehr erkennbares Gleichgew. eintritt) sich zu Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) zu vereinigen, dann aber beginnt ein Zerfall des Wassers in beide Elemente; bei 2500° ist schon die Hälfte des Wassers dissoziiert u. schließlich wird alles Wasser zerlegt u. beide Elemente bestehen nebeneinander wie unter 200°; mit sinkender Temp. findet wieder Wasserbildung statt:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{O}$  u. bei 1200° haben sich die Elemente wieder vollständig verbunden.

Temp. u. Reaktionsgeschwindigkeit s. S. 111.

## 2. Umwandlung von chem. Energie in thermische Energie.

Dieselbe findet statt bei der Bild. exothermer Verb. u. bei der Zerlegung endothermer Verb.; häufig geht dabei ein Teil der Wärmeenergie in strahlende Energie über (S. 133).

Exotherme Verb. enthalten weniger Energie als ihre Komponenten, sind also bei gew. Temp. beständiger als diese.

Die Bild. exothermer Verb. verläuft, einmal eingeleitet, ohne weitere Wärmezufuhr (oder andere Energiezufuhr), falls die durch den chem. Vorgang entstehende Wärme genügt, um auch die benachbarten Stoffteile bis auf den die Reaktion beschleunigenden Wärmegrad zu erhitzen; ihre Bild. erfolgt, je nach der entwickelten Wärmemenge, mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit, welche sich mitunter bis zur Explosion steigern kann (z. B. bei der Bild. von H<sub>2</sub>O aus H<sub>2</sub> + O).

Zerlegung endothermer Verb. erfordert meist keine Zufuhr von Wärme (oder anderer Energie), sondern nur äußere Anregung, um dadurch von selbst rasch u. vollständig unter Wärmeentwicklung zu verlaufen; sie ist dann ein exothermer Vorgang u. erfolgt unter Explosion (s. unten). Die Zersetzungsprodukte können sich nicht wieder verbinden, wenn die Temp. niedriger wird, denn sie sind infolge von Wärmeabgabe energieärmer als die ursprüngliche Verb.; exotherme Reaktionen sind also nicht umkehrbar (S. 108).

Wärmeentw. beim Selbstzerfall der Radioelemente beruht auf Umwandlung von Bewegungsenergie (Elektronenstößen) in Wärmeenergie.

Bei vielen chem. Vorgängen besteht das Bestreben zur Erzeugung derjenigen Verb., bei deren Bild. die größte Wärmeentwicklung erfolgt (Prinzip der maximalen Arbeit, Thomsen-Berthelotsches Prinzip).

Es kann aber diese Wärmetönung eines chem. Vorgangs kein Maß für die chem. Affinität sein u. ebensowenig die Reaktionsgeschwindigkeit, die von allerlei Einflüssen geändert werden kann; hingegen werden beim absoluten Nullpunkt Wärmetönung- u. maximale Arbeit (entspr. der chem. Affinität, S. 105) identisch, so daß sich hier die chem. Affinität aus best. thermischen Größen berechnen läßt, wobei es sich um Anw. des dritten Hauptsatzes der mech. Wärmetheorie auf chem. Anschauungen handelt (S. 66).

### a. Explosionen und Explosionsstoffe.

Plötzliche Wärmeentw. bei Entstehung exothermer u. Zersetzung endothermer Verb. kann als Explosion auftreten.

Explosionen heißen volkstümlich alle chem. oder physik. Vorgänge, welche mit Knall verlaufen u. mech. Wirkung erzeugen.

Explosionen heißen wissenschaftlich alle chem. Vorgänge, welche mit Knall plötzlich beginnend u. dann äußerst rasch verlaufend, zugleich eine große Drucksteigerung entfalten, infolge der Ausdehnung vorhandener oder sich bildender Gase, welche die freiwerdende Wärme bewirkt.

elbe,  
hen-  
stems

stoff-  
Cl =  
- 48,1

rale.  
nung  
Bil-  
ions-  
ei der  
auf-  
ftung

nung

ärme-  
auer-  
wird,  
Oxy-  
halts

einer  
wird,  
umme  
icher

hrer  
(ce).  
d bei  
Säure  
selbe  
beim  
falls  
(t).

ie.  
erb.,  
nung  
e als

adau-  
folge  
erfall-

zufuhr  
; sie  
h das  
denn  
d, als  
en.  
(74),  
stoff-



Explosions- oder Explosivstoffe, d. h. eine Explosion bewirkende Stoffe, finden technisch als Schieß- u. Sprengstoffe Anw. u. sind dann Gemenge von leichtoxydierbaren mit leicht Sauerstoff abgebenden Stoffen oder sind Verb., welche diese wirksamen Stoffe in einer Mol. enthalten.

Explosionsfähig sind nur solche Gemenge, deren chem. Vereinigung, u. solche Verb., deren chem. Zersetzung unter Wärmeabgabe erfolgt u. die entwickelten Kalorien lassen die Wirksamkeit annähernd berechnen.

Die mech. Wirkung eines Explosionsstoffes hängt ab vom Volum der aus ihm entstehenden Gase u. von der freiwerdenden Wärmemenge, welche die das Gas ausdehnende Temp. bedingt, namentlich aber von der Höchstgeschwindigkeit, mit der die Zersetzung den festen, flüss. oder gasförm. Explosionsstoff durchläuft (S. 121); je kleiner das Volum des Explosionsstoffes ist, desto größer ist der Druck seiner Gase, weshalb nur flüss. u. feste Explosivstoffe techn. Anw. finden.

Der Stoß der entstandenen Gasmol., bedingt die Fortpflanzung der Explosion in benachbarte Schichten, so daß immer mehr Gasmol. wirken, also die Explosion immer rascher fortschreitet von einer Anfangsgeschwindigkeit von oft nur einigen Metern in der Sekunde bis zu einer best. Höchstgeschwindigkeit von oft tausenden von Metern.

#### b. Arten u. Chemie der Explosionen.

Man unterscheidet Explosionen durch vorhandene Gase (Gasexplosionen, z. B. durch Knallgas ( $H_2 + O$ ), Chlorknallgas ( $H + Cl$ ), Grubengas ( $CH_4 + 4O$ ), u. solche durch Gase, welche als Zersetzungsprodukte flüss. oder fester Stoffe auftreten, z. B. aus Glycerintrinitrat, Schießwolle, Pikrinsäure, Schwarzpulver, Knallquecksilber.

Gasexplosionen dienen zum Betrieb der Explosionsmotoren (richtiger Gas- oder Verpuffungsmotoren), bei denen man Leuchtgas oder Dämpfe von Benzin, Benzol, Petroleum, Spiritus usw. in einem Zylinder (gemischt mit Luft) zur Verpuffung bringt u. den Verpuffungsdruck auf einen Kolben überträgt, wobei es aber nicht zur Detonation kommen darf, da diese den Motor bald unbrauchbar macht.

Auch manche in Luft fein verteilte, feste, brennbare Stoffe können mit dem Sauerstoff der Luft durch Flammen explodieren, z. B. Mehlstaub.

Bei der Explosion liefert, bei  $0^\circ$  u. 760 mm Druck gemessen: 1 g Schwarzpulver 280 ccm Gas, 1 g Schießwolle (Cellulosetrinitrat) 860 ccm Gas, 1 g Glycerintrinitrat (Nitroglyzerin) 710 ccm Gas, 1 g Pikrinsäure 870 ccm Gas, 1 g Knallquecksilber 315 ccm Gas.

Da sich alle Gase bei Erwärmung für jeden Grad um  $1/273$  ausdehnen (S. 16), so liefert bei seiner Explosionstemp. von  $2400^\circ$  1 g Schwarzpulver  $280 (1 + 2400/273) = 2740$  ccm Gas, so daß es einen Druck von 2700 Atm. auf seine Umgebung ausübt; 1 g Schießwolle bei seiner Explosionstemp. von  $2600^\circ$  liefert  $860 (1 + 2600/273) = 9000$  ccm Gas.

Die Gase der meisten flüss. oder festen Explosionsstoffe bestehen aus N, CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  u. manchmal noch aus H oder O, u. der chem. Vorgang verläuft folgendermaßen: Bei Schießpulver  $2 KNO_3 + 3 C + S = K_2S + 2 N + 3 CO_2$ ; bei anderer Zusammensetzung enthält der rauchbildende Rückstand außer  $K_2S$  noch  $K_2SO_4$  u.  $K_2CO_3$ ; bei Schießwolle  $2 C_6H_7O_2(NO_3)_3 = 7 CO_2 + 5 CO + 3 H_2O + 8 H + 6 N$ .

Nach der Art der Einleitung der Zersetzung können flüss. u. feste Explosivstoffe ruhig u. langsam abbrennen, bzw. bald wieder erlöschen, oder rascher unter schwachem Geräusch abbrennen (Verpuffung oder



Deflagration), oder explodieren, was namentlich durch jähe Überhitzung (z. B. durch elekt. Funken) oder durch Stoß oder Druck u. am sichersten durch Initialzündung erfolgt, welche daher fast ausschließlich Anw. findet, wobei die Art ihrer Anw. Initialimpuls heißt.

Initialzündung, Initiierung oder Zündung durch Detonation heißt die Entzündung der Explosionsstoffe durch geringe Mengen von anderen bei ihrer Entzündung viel heftiger explodierenden Stoffen (Initialzündstoffen oder Detonatoren), wodurch die chem. Energie der eigentlichen Explosionsstoffe ausgelöst u. diese zur höchsten erreichbaren Explosion gebracht werden.

Initialzündstoffe sind namentlich Knallquecksilber u. Bleiazid, die in Kupferkapseln eingepreßt dem Explosionsstoff (meist erst vor dessen Anw.) zugesetzt u. durch eine Zündschnur oder elekt. oder durch Schlag entzündet werden; auf diese Art können auch best. für sich nicht explosive Verb. zur Explosion gebracht werden, z. B. Acetylen, Stickoxydul, ferner kann Explosion durch Initialzündung sich auf entfernte Explosionsstoffe übertragen.

Eine Explosion im Augenblick ihrer höchsten erreichbaren Geschwindigkeit u. Temp. heißt Detonation u. die Geschwindigkeit, mit der die chem. Zersetzung eine best. Längenschicht des festen, flüss. oder gasförmigen Explosionsstoffes durchläuft, heißt Detonationsgeschwindigkeit; dieselbe ist für versch. Stoffe versch. groß u. auch für gleiche Stoffe, je nachdem diese frei oder eingeschlossen explodieren (über ihre Beeinflussung s. oben); sie ist für jeden Explosionsstoff eine charakt. Konstante, z. B. beträgt sie in der Sekunde für Schwarzpulver 300, für Knallgas 2800, für Sprengöl 7200, für Schießwolle 6400, für Pikrinsäure 6700 Meter.

Hieraus ergibt sich die versch. starke Wirkung solcher Stoffe, die bei der Explosion nahezu gleiche Gasmengen bilden, sowie die äußerst starke Wirkung der Detonatoren, die nur geringe Gasmengen bilden.

#### *Beziehungen zwischen chem. Energie u. elekt. Energie (Elektrochemie).*

Die Elektrochemie ist ein wichtiges Hilfsmittel für das Eindringen in fundamentalste Fragen der allgemeinen Chemie.

Die Messung der elektromotorischen Kraft einer reversiblen galvan. Kette ist das sicherste Mittel zur Feststellung der chem. Affinität (S. 106) zwischen den Stoffen, welche die beiden wirksamen Elektroden der Kette bilden (S. 130). Die Messungen der Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte geben ein Bild von dem Zustand u. dem chem. Verhalten der Lös. u. führen zu einer der fruchtbarsten chem. Theorien, der elektrol. Dissoziationstheorie (S. 80).

Ebenso wichtig ist die Elektrochemie für die praktische Chemie; viele Stoffe, die chem. nicht oder schwierig herstellbar sind, werden mit Elekt. leicht erzeugt (S. 128), ferner bietet die Elektrochemie ein fast vollkommenes Mittel zur Ausnutzung der Wasserkräfte für chem. Zwecke, sowie zur Aufstapelung der elekt. Energie.

Schließlich liefert die Elektrochemie chem. Verb. auf reinlicherem, kürzerem u. daher billigerem Wege als rein chem. Methoden.

Die Umwandlung elekt. Energie in Wärmeenergie ist für die Chemie von Bedeutung zur Erzeugung von solchen hohen Temp. (bis 4000°), wie sie auf anderen Wegen nicht erreicht werden; mit dieser hohen Temp.



lassen sich Metalle destillieren u. viele chem. Vorgänge in elekt. Öfen ausführen, welche früher schwierig oder nicht erreichbar waren, z. B. die Darst. von Carbiden, Phosphor usw., aber auch für chem. Vorgänge bei niedrigerer Temp. findet der elekt. Ofen Anw., z. B. zur Reduktion von Metalloxyden usw.

### 1. Umwandlung von elekt. Energie in chem. Energie.

Dieselbe erfolgt im Dielektrikum (Nichtleiter), im flüss. oder geschmolzenen Elektrolyten u. in umkehrbaren galvanischen Ketten (S. 132).

#### a. Wirkung der elekt. Entladung auf Dielektrika.

Die chem. Wirkung der elekt. Entladung als Funken- oder Flammenbogen auf flüss. oder gasförmige Dielektrika beruht auf der hohen Temp. des Bogens, die das Dielektrikum zum Glühen erhitzt, wobei (beim Flammenbogen) auch Bestandteile der Elektroden am chem. Vorgang teilnehmen können (s. Acetylen u. Salpetersäure).

Die chem. Wirkung der elekt. Entladung ohne Funkenbild. (die stille oder dunkle elekt. Entladung) auf gasförmige Dielektrika beruht darauf, daß durch die rasch wechselnde elekt. Entladung eine Trennung der Mol. in ihre Atome erfolgt, worauf letztere im nasz. Zustand wirken; besteht das Dielektrikum aus Stoffen, welche sich direkt schwer oder nicht verbinden, so kann dies oft durch die Wellen der dunklen elekt. Entladung erfolgen.

Solche Vorgänge sind z. B. die Bild. von Ozon ( $O_3$ ) aus Sauerstoff ( $O_2$ ), von Stickoxyd (NO) aus Luft u. zahlreiche org. Synthesen, z. B. die Bild. von Ameisensäure,  $H^+COOH$ , aus  $CO + H_2O$ ; auch zersetzend kann dunkle Entladung wirken, z. B. zerfällt durch sie Ammoniak,  $NH_3$ , in  $N + H_2$ , woraus sich ergibt, daß die Mol. gegenüber elekt. Schwingungen nicht an demselben Orte ihre schwächste Stelle hat, wie gegenüber chem. Wirkungen.

Die dunkle Entladung erfolgt durch ein doppelwandiges Glasrohr, dessen Außenseiten mit einem Induktionsapparat verbunden sind, während das gasförmige Dielektrikum das Rohr durchströmt (sog. Ozonröhre).

Die chem. Wirkung der elekt. Entladung ohne Funkenbild. auf verd. Gase (in Geisslerschen Röhren) erfolgt unter Bild. leuchtender Schichten (s. Gasionen) oder auf sehr verd. Gasen (in Hittorfschen oder Crookeschen Röhren), wobei die leuchtenden Schichten fast verschwinden u. die Glaswand der Röhre gegenüber der Kathode leuchtet u. Kathoden-, Kanal- u. Röntgenstrahlen auftreten.

Das Auftreten dieser Strahlen führt zur Annahme, daß sie durch Zerlegung der die Kathode bildenden Metallatome, bezw. der in der Röhre vorhandenen Gasmol., als neg. Elektronen u. pos. Ionen entstehen.

#### b. Eigensch. der Entladungsstrahlen.

Während früher diese Strahlenarten nur durch vorerwähnte elekt. Methode erhalten wurden, ist jetzt auch ihre Bild. ohne jede äußere Beeinflussung aus den Radioelementen festgestellt, u. zwar zeigen diese Strahlen (Becquerelstrahlen s. Radiochemie) eine viel größere Energie wie die künstlich erhaltenen u. sind der Untersuchung leichter zugänglich; während bei der Elektrolyse Elektronen nur als Anionen zugleich mit Kationen entstehen, treten bei der elekt. Entladung in verd. Gasen u. beim Zerfall der Radioelemente kleinste Teilchen als neg. Elektronen frei auf.



Kathodenstrahlen sind unsichtbare Strahlen, welche die Vorderseite der Kathode aussendet; sie bringen die Kathodenwand u. alle dort befindlichen nichtmetallischen Stoffe zum Phosphoreszieren, wobei an diesen u. allen anderen Stoffen neue unsichtbare Strahlen, die Röntgenstrahlen, entstehen, auch machen sie alle Stoffe, die sie treffen, neg. elektrisch.

Kathodenstrahlen bestehen aus neg. Elektronen, die fast mit Lichtgeschwindigkeit fortgeschleudert werden, Glas nicht durchdringen, hingegen sehr dünne Metallbleche, u. vom Magneten abgelenkt werden.

Aus dieser Ablenkung von ihrer geraden Bahn hat man, unter Berücksichtigung ihrer Geschw., die scheinbare Masse eines Elektrons auf etwa  $1/1900$  von der Masse eines H-Atoms berechnet (S. 37).

Kathodenstrahlen haben stets gleiche Eigensch. (elekt. Ladung, Geschwindigkeit usw.), gleichviel aus welchem Metall oder Metalloxyd die Kathode besteht, oder welches Gas in der Hittorfschen Röhre vorhanden ist, d. h. sie werden als neg. Elektronen aus jedem Element abgespalten (s. S. 37).

Anodenstrahlen sind gefärbte Strahlen, welche von der Anode ausgehen, wenn man deren Metall mit einem leicht verdampfenden Salz bedeckt (s. Gasionen); sie sind elektropos. Metallionen, welche je nach dem verwendeten Salz versch. Farbe zeigen; sie haben ein noch geringeres Durchdringungsvermögen u. geringere Geschwindigkeit wie Kanalstrahlen u. ihre elekt. Ladungsgröße ist abhängig von den sie bildenden Metallen u. entspricht der Lad. dieser als Kationen bei der Elektrolyse (S. 127).

Röntgenstrahlen sind unsichtbare Strahlen, welche durch den Anprall der Elektronen der Kathodenstrahlen auf jeden festen Widerstand durch Bremsung der Elektronen entstehen, wobei durch deren Stöße der Lichtäther Wellen bildet, welche viel kleiner wie die des Lichtes sind; dementspr. werden sie vom Magneten nicht abgelenkt, durchdringen Glas u. zeigen auch gegen Metalle u. andere undurchsichtige Stoffe ein viel größeres Durchdringungsvermögen wie Kathodenstrahlen.

Kanalstrahlen sind schwachleuchtende Strahlen, welche man erhält, wenn die Kathode mit feinen Löchern (sog. Kanälen) versehen wird, worauf die Kanalstrahlen an der Rückseite der Kathode, also in entgegengesetzter Richtung wie die Kathodenstrahlen austreten; sie sind Ionen, entstanden durch den Stoß der Elektronen, rühren aber nicht her vom Metall der Kathode, da der Stoß nicht genügt um aus diesem Ionen abzuspalten, sondern von dem in der Röhre enthaltenen Gase (s. unten c).

Kanalstrahlen sind Gasionen (s. unten), deren elekt. Ladungsgröße von der Art des sie bildenden Gases abhängt, besitzen als materielle Teilchen geringere Geschwindigkeit u. geringeres Durchdringungsvermögen wie Kathodenstrahlen u. werden vom Magneten weniger, u. da sie meist elektropos. sind, in entgegengesetzter Richtung abgelenkt wie Kathodenstrahlen.

Nachweis, Unterscheidung, chem. Eigensch. der Kathoden-, Röntgen- u. Kanalstrahlen s. Radiochemie.

### c. Eigensch. u. Bildung der Gasionen.

Gasionen nennt man elekt. geladene Gasmol., im Gegensatz zu den aus elekt. geladenen Metallatomen bestehenden Anodenstrahlen; Gase sind Nichtleiter der Elekt., können aber auf versch. Art leitend gemacht werden, z. B. durch Kathoden-, Kanal- u. Röntgenstrahlen; sie heißen dann ionisiert u. haben die allg. Eigensch. der Kanalstrahlen; wie in Elektrolyten die elekt. Strömung durch deren Ionen vermittelt wird, so in den Gasen durch deren Gasionen; während aber Elektrolytionen elekt. geladene Spaltprodukte der Mol. sind, treten Gasionen meist als elekt. geladene Mol., bzw. Mol-Komplexe auf. Die Ionisierung der Gase hört allmählich wieder auf, da die Gasionen in elekt. neutrale Mol. übergehen.



Die leuchtenden Schichten in den Geisslerschen Röhren entstehen durch die von Schicht zu Schicht im Gas fortschreitenden u. darin Gasionen erzeugenden Elektronen; diese Gasionen können den Lichtäther in Schwingungen versetzen u. so auch die von den Elektronen (Kathodenstrahlen) getroffenen Wandungen der Hittdorfschen Röhren leuchtend machen, wobei zugleich Röntgenstrahlen entstehen.

Die Spaltung der Gase in der Röhre kann ganz verschieden verlaufen; man kennt dementspr. Kanalstrahlen nicht nur als pos. oder neg. geladene Atome u. Atomgruppen (wie bei der Elektrolyse), sondern auch als pos. oder neg. geladene Molekeln; ferner können gleichartige Atome, die sonst nur pos. oder nur neg. geladen auftreten, als Kanalstrahlen sowohl pos. als auch neg. Ladung annehmen, z. B. Sauerstoff- u. Wasserstoffatome.

Die stoffliche Natur der Gasionen ergibt sich u. a. auch daraus, daß nach dem Durchströmen eines ionisierten Gases durch einen Wattebausch dasselbe seine Leitfähigkeit verliert.

Gasionen entstehen auch durch chem. Vorgänge, z. B. bei der Oxydation von Phosphor an der Luft; die Entstehung von Gasionen in der Luft durch Wasserverdunstung oder durch Sonnenbestrahlung ist von Bedeutung bei der Gewitterbild.; heiße Flammen leiten Elekt., da in ihnen Gasionen gebildet werden u. deren Bild. tritt überall ein, wo Elektronen in ein Gas eintreten.

#### d. Wirkung der elekt. Entladung auf Elektrolyte.

Am wichtigsten sind die chem. Vorgänge, welche erfolgen, wenn ein elekt. Strom durch einen Leiter zweiter Klasse, einen Elektrolyten (S. 80), hindurchgeht u. die Elektrolyse (Iyein, lösen) heißen.

Zur Erzeugung chem. Vorgänge läßt man den elekt. Strom durch zwei entfernt voneinander in den Elektrolyten tauchende, aus Leitern erster Klasse (Metall oder Kohle) bestehende, in den gelösten oder geschmolzenen Elektrolyten eintauchende Flächen gehen, worauf an diesen Flächen, den Elektroden (odos, Weg), die Elektrolyse stattfindet.

Die Elektrolyse, d. h. die chem. Wirkung des elekt. Stroms auf gelöste oder geschmolzene Elektrolyte beruht nicht auf chem. Zersetzung des Elektrolyten, sondern nur auf räumlicher Trennung der schon durch den Schmelz- oder Lösungsvorgang aus den Elektrolyten abgespaltenen Anionen u. Kationen u. Wanderung dieser Ionen nach den Elektroden, d. h. nach den aus Metallen oder Kohle bestehenden beiden Eintrittsstellen des elekt. Stroms.

Daß der elekt. Strom nicht die Ursache der Spaltung der Elektrolyte sein kann, ergibt sich daraus, daß reine Elektrolyte u. reines Wasser, die beide nicht dissoziiert sind, auch den elekt. Strom nicht leiten, dies aber erfolgt, wenn man beide ineinander löst, wodurch Dissoz. stattfindet (S. 82); ferner daraus, daß schon die geringste elekt. Kraft einen Strom im Elektrolyten erzeugt.

Hingen die Ionen mit einer best. chem. Kraft noch als Mol. zusammen, so könnte erst dann Stromdurchgang durch den Elektrolyten erfolgen, wenn die elekt. Kraft größer wäre als die chem. Kraft u. es müßten dann plötzlich sehr viele Ionen auf einmal auftreten, u. zwar nicht nur an den entfernt voneinander gelegenen Elektroden, sondern durch den ganzen Elektrolyten.

Die Leitung des elekt. Stromes in einem gelösten Elektrolyten beruht darauf, daß die im Elektrolyten schon vorher durch Dissoz. entstandenen elekt. geladenen Atome oder Atomgruppen (Ionen S. 80) nach den entgegengesetzt elekt.



geladenen Elektroden wandern, dort ihre Elekt. abgeben u. als unelekt. Atome oder Atomgruppen abgeschieden werden.

Man muß daher annehmen, daß die nach der Kathode wandernden Kationen mit pos. Elekt., die nach der Anode wandernden Anionen mit neg. Elekt. geladen sind; die Annahme der elekt. Ladung der Ionen ist auch zur Erklärung des chem. Verhaltens der Ionen notwendig (S. 80).

Wie die Mol. einer Verb. so verhalten sich auch die Ionen (als Verb. von Atomen oder Atomgruppen mit Elektronen) chem. nicht mehr wie die sie bildenden Atome u. Atomgruppen; sie können aber in Lös. physik. wie unelekt. Mol. wirken (s. osmot. Druck der Elektrolyte) u. so lange bestehen, bis stärkere Kräfte (z. B. der elekt. Strom) die Elektronen abspalten.

Da an den Elektroden stets äquivalente Mengen der Ionen abgeschieden werden (S. 126), könnte man glauben, daß die Geschwindigkeit der Ionen nach den beiden Elektroden hin gleich groß sei; es läßt sich aber das Gegenteil dadurch beweisen, daß die Lös. an der einen Elektrode konzentrierter, an der anderen Elektrode verdünnter wird, wenn man längere Zeit den elekt. Strom durchleitet.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist unabhängig von der Natur andersartiger Ionen, die zugleich in der Lös. sind (Gesetz von Kohlrausch); die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen heißen Hittorfsche Überführungszahlen.

Bei jeder Elektrolyse der Säuren, Basen oder Salze tritt der bei der Salzbild. ersetzbare H der Säure oder das in der Base oder im Salz enthaltene Metall an der Kathode als Kation auf, der Rest der Mol. der Säure usw. an der Anode als Anion auf; da Ionen an den Elektroden ihre Elekt. abgeben, so müssen sie dann als unelekt. Atome oder Atomgruppen wieder chem. Energie äußern (S. 81).

Da die freien Ionen die Leitung des elekt. Stromes bewirken, so muß mit deren Zunahme, also mit der durch Verdünnung der Lös. zunehmenden Dissoz. (s. S. 82), die elekt. Leitfähigkeit bis zur vollständigen Dissoz. zunehmen, d. h. man kann die Zunahme der elektrolytischen Dissoz. aus der Zunahme der elekt. Leitfähigkeit der Lös. des betr. Elektrolyten ableiten.

Die Kraft, mit welcher die Ionen ihre elekt. Ladung festhalten, heißt Elektroaffinität oder Haftintensität u. ist für die Ionen versch. Stoffe sehr verschieden.

Trifft ein stark elektroaffiner, nicht im Ionenzustand befindlicher Stoff mit Ionen von geringerer Elektroaffinität zusammen, so entreißt er diesen die elekt. Ladung, indem er selbst zum Ion wird, während der schwächer elektroaffine Stoff elekt. neutral wird, also sein Ionenzustand aufhört.

Z. B. scheidet Zink aus Lös. der Bleisalze das Blei ab, da die Bleiionen ihre elekt. Ladung an das Zink abgeben, das dann als Zinkion in Lös. geht;  $Zn + Pb^{++} = Zn^{++} + Pb$ ; ebenso scheidet Blei aus Lös. der Kupfersalze Kupfer u. Kupfer aus Lös. der Quecksilbersalze Quecksilber ab (S. 9).

Die Reihenfolge der Elektroaffinitäten bei den Kationen ist identisch mit der der Metalle in der Spannungsreihe (S. 131).

Die äquivalente Leitfähigkeit der Lös. neutraler Salze zeigt Regelmäßigkeiten, welche zur Best., der Basizität von Säuren dienen kann, wo chem. Methoden versagen; z. B. beträgt die Zunahme der elekt. Leitfähigkeit der Lös. des Natriumsalzes einer zweibas. Säure pro Grammäquivalent das Doppelte, einer dreibas. Säure das Dreifache von der des Natriumsalzes einer einbas. Säure.



Man nennt starke Ionen diejenigen, welche ihre Ionenladung sehr festhalten, schwache Ionen solche, welche ihre elekt. Ladung leicht abgeben. Starke Ionen bilden in der Regel lösl. Verb. von hohem Dissoziationsgrad, Verb. schwacher Ionen sind meist schwerl., wenig dissoziiert.

Zu den stärksten Ionen gehören die Kationen  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  u. die Anionen  $NO_3^-$ ,  $F^-$ , zu den schwächsten die Kationen  $Hg^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Pt^{4+}$  und die Anionen  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $CN^-$ .

#### e. Chem. Vorgänge an den Elektroden.

Die chem. Vorgänge an den Elektroden beruhen nur auf einer räumlichen Trennung der schon vorhandenen Ionen und Wanderung derselben nach den Elektroden (S. 81), wobei die dort aus den entladene Ionen der Elemente entstehenden Atome in ihre Mol. übergehen, z. B.  $Cu^{2+} + Cl^- + Cl^- = Cu + Cl_2$ , oder sich die entstehenden Atome, bzw. Atomgruppen, mit den noch unzersetzt vorhandenen Mol. oder den Metallen der Elektroden oder mit dem Lösungsmittel umsetzen; z. B. gibt in W. gelöstes Kaliumchlorid bei der Elektrolyse seine Ionen  $K^+ + Cl^-$  an den Elektroden als unelekt. Mol. ab, worauf die  $K_2$ -Mol., im Gegensatz zu den K-Ionen (S. 81), zersetzend auf W. wirken können:  $K_2 + HOH = 2 KOH + H_2$ .

Man erhält daher meist nicht die den Ionen entspr. Elemente oder Verb. an den Elektroden, sondern infolge der dort erfolgenden chem. Umsetzungen (der sekundären chem. Prozesse) neue Verbindungen.

Die sekundären Prozesse erzeugten z. B. den Irrtum, daß W. direkt bei der Elektrolyse zerlegt würde, weil sich an der Kathode  $H_2$ , an der Anode  $O$  entwickelt; allein reines W. leitet den elekt. Strom erst, wenn es Elektrolyte enthält; diese werden vom W. in ihre Ionen gespalten, welche an den Elektroden ihre Elekt. abgeben u. erst dann, sofern sie nicht als freie Mol. bestehen können, zersetzend auf das W. einwirken.

Z. B. trennt die Elektrolyse die Ionen  $H_2^{2+}$  u.  $SO_4^{2-}$  der in W. gelösten Schwefelsäure  $H_2SO_4$ ; das Anion  $SO_4^{2-}$  geht aber an der Anode in die unelekt. Gruppe  $SO_4$  über, welche frei nicht bestehen kann u. daher mit dem W. wieder Schwefelsäure bildet:  $SO_4^{2-} + HOH = H_2SO_4 + O$ .

Die in der Zeiteinheit an den Elektroden abgeschiedenen Mengen der Ionen sind proportional der Stromstärke u. gleiche Elektrizitätsmengen (Ampère-Sekunden = Coulombs) scheiden aus geschmolzenen oder gelösten Elektrolyten in gleicher Zeit an den beiden Elektroden die Ionen im Verhältnis ihrer Äquivalentgew. ab (Faradays Gesetz).

Geht dieselbe Elektrizitätsmenge durch mehrere Elektrolyte, so stehen auch hier die abgeschiedenen Bestandteile im Verhältnis ihrer Äquivalentgew. (S. 10); z. B. werden aus  $AgNO_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $FeCl_3$  gleichzeitig  $Ag/1 = 107,9/1$ ,  $Cu/2 = 63,6/2$ ,  $Fe/3 = 55,9/3$  Gewichtst. ausgeschieden.

Die rein rechnerisch betrachtete Abscheidung der Ionen nach ihren Äquivalentgew. steht zur Atomtheorie in keinem Widerspruch, denn das Faradaysche Gesetz betrachtet die gleichzeitig nicht nur aus einer, sondern auch aus versch. Verb. abgeschiedenen Äquivalentgew. der Ionen, während bei der Elektrolyse sich die Bestandteile einer Mol. nach der Theorie nur als Ionen (als elekt. Atome oder Atomkomplexe), nicht als Bruchteile derselben abscheiden können, was auch der Wirklichkeit entspricht.

Die Elektrizitätsmenge, welche dem Elektrolyten zugeführt werden muß, um ein Grammäquivalent (d. h. das in Grammen ausgedrückte Äquivalentgew. S. 28) eines beliebigen einw. Ions zu entladen, beträgt 96 540 Coulombs, welche Größe nach Faraday mit  $F$  bezeichnet wird.



Dementspr. müssen zur Abscheidung eines jeden Grammions (d. h. des in Grammen ausgedrückten, relativen Gew. eines Ions als unelekt. Grammolekel) demselben durch die entspr. Elektrode sovielmals obige Coulombmengen zugeführt werden, als das betr. Ion Wertigkeiten besitzt.

Die Elektrizitätsmenge, welche ein Grammion besitzt, ist also das Produkt aus dessen Wertigkeit  $\times 96540$  Coulombs u. jedes Grammion verliert bei seiner Entladung diese Elektrizitätsmenge.

Geht ein elekt. Strom von 1 Coulomb durch eine Lös. von Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ), so werden an der Kathode in einer Sekunde 0,001 118 Silber abgeschieden, d. h. es müssen 0,001 118 Silber mit 1 Coulomb verbunden sein u. folglich mit einem Grammäquivalent 107,88 g Silber  $107,88/0,001\ 118 = 96540$  Coulombs u. ebenso mit einem Grammäquivalent anderer einwert. Stoffe; mit 1 g eines Silberions sind also verbunden  $96\ 540/107,94 = 89\ 414$  Coulombs u. ebenso berechnen sich diese spezif. Ladungen, d. h. die mit 1 g verbundenen Elektrizitätsmengen, anderer Stoffe aus deren Äquivalentgew.

Man kann daher die Elektrizitätsmenge eines Stroms in Coulombs messen, indem man die in einer best. Zeit aus einem gelösten Silbersalz abgeschiedenen Gewichte von Silber oder aus W. abgeschiedenen cm von Knallgas ( $\text{H}_2 + \text{O}$ ) bestimmt (Prinzip des Voltameters); 1 Coulomb scheidet in der Minute ab 67,1 Millig. Silber ( $60 + 0,001\ 118$ ) oder 10,4 cm Knallgas, dieses auf 0° u. 760 mm Druck berechnet.

Die Wertigkeit von Atomgruppen (Radikalen, Ionen) ergibt sich aus der Zahl der einwert. Atome mit denen sie freie Mol. bilden können, bzw. der Zahl der elekt. Ladungen (Elektronen) der Ionen (S. 81).

#### f. Elektronen oder Elektrizitätsatome.

Daß einwert. Grammionen stets eine Elektrizitätsmenge von 96 540 Coulombs u. mehrwert. Grammionen nach ihrer Wertigkeit, ein ganzes Vielfaches dieser Elektrizitätsmenge binden, daß also für Verb. zwischen chem. Stoffen u. Elektrizität das Gesetz der konstanten u. der multiplen Proportionen genau so gilt, wie für die gegenseitige Verb. chem. Stoffe, daß ferner die Verb. chem. Stoffe mit Elekt. zu Ionen neue Eigensch. zeigen, läßt sich einfach deuten durch Annahme einer scheinbar stofflichen u. atomistischen Natur der Elektrizität, auf welche auch andere Erscheinungen hinweisen.

Man nimmt dementspr. außer den bekannten Elementen noch zwei Elemente an, deren einwertige Atome die Elektronen sind, welche ein verschwindend kleines Atomgew. haben u. auch Elektrizitätsatome heißen.

Durch Messung der von Elektronen mitgeführten Elektrizitätsmengen, sowie der Ablenkung, welche Elektronen durch elekt. Kräfte erleiden, lassen sich Maße, Ladung u. Geschwindigkeit derselben feststellen; man fand so, daß die (scheinbare) Masse eines Elektrons nur  $1/1900$  von der eines Wasserstoffatoms ist (S. 37).

Die Größe der elekt. Ladung eines Elektrons, d. h. die Größe der mit einem einwert. Atom als Ion verbundenen Elektrizitätsmenge, heißt elekt. Elementarquantum oder elekt. Elementarladung u. beträgt  $1,56 \cdot 10^{-20}$  Coulombs u. läßt sich auch folgendermaßen feststellen:

Das Grammäquivalent eines jeden Stoffes bindet 96,540 Coulombs, die Grammol. eines jeden Stoffes enthält  $61,4 \cdot 10^{22}$  Mol. (S. 39) u. eine Grammol. die aus zwei Grammatomen dementspr.  $2 \times 61,4 \cdot 10^{22}$  Atome, bzw. Ionen usw. Eine Grammol. die aus zwei einwert. Atomen, bzw. Ionen besteht, entspricht zwei Grammäquivalenten u. enthält dementspr.  $2 \times 96\ 540$  Coulombs, u. jedes



ihrer Ionen enthält  $96\,540/61,4 \cdot 10^{22} = 1,56 \cdot 10^{20}$  Coulombs; da ein einwert. Ion ein Elektron besitzt, so ist dies dessen elekt. Ladung.

Man unterscheidet neg. u. pos. Elektronen, letztere sind aber nur gebunden, als pos. Ionen, bekannt, die dadurch entstehen, daß elekt. neutrale Atome oder Atomgruppen neg. Elektronen abspalten; ein pos. H-Ion ist also ein neutrales H-Atom minus einem neg. Elektron.

Der Einfachheit halber nimmt man aber, unter der erwähnten Voraussetzung, pos. u. neg. Elektronen an u. bezeichnet erstere mit dem Symbol

$\oplus$ , letztere mit dem Symbol  $\ominus$  u. schreibt z. B. statt  $H-\ominus = H\oplus = H^+$  Ionen sind Verb. der Elektronen mit Atomen oder Atomgruppen, u. zwar ist jedes Kation mit soviel pos. Elektronen u. jedes Anion mit soviel neg. Elektronen verbunden, als es Wertigkeiten hat.

Vereinigen sich Anionen mit Kationen, so bleiben die Elektronen an das entstandene Mol. gebunden, wobei sich die  $\oplus$  Elektronen der Kationen mit den  $\ominus$  Elektronen der Anionen zu neutralen Elektronen oder Neutronen verbinden, z. B.  $H\oplus + \ominus Cl = H\oplus\ominus Cl$  (s. Aufbau d. Atome).

#### g. Anwendung der Elektrolyse.

Da der elekt. Strom mit Dynamomaschinen, namentlich aus der Energie fließenden Wassers, billig zu erzeugen ist, so wird die Elektrolyse in immer größerem Umfange, besonders für folgende chem. Vorgänge nutzbar gemacht (Elektrochemie im engeren Sinne):

1. Darst. reiner Metalle aus ihren Salzen, Erzen oder Rohprodukten (Elektrometallurgie), z. B. von Kupfer, Silber, Blei, Zinn, Gold, Aluminium, Magnesium, Natrium, Kalium (s. diese).

2. Darst. von ablösbaren Metallniederschlägen auf der Oberfläche, abzuformender Gegenstände (Galvanoplastik) oder Überziehen der Oberflächen unedler Metalle usw. mit Edelmetallen (Galvanostegie).

3. Darst. wertvoller Chemikalien aus minder wertvollen, z. B. von Chlor, Bleichflüss., Ätzalkalien, Chloraten, Jodoform, Salpetersäure usw.

4. Darst. von Verb., die direkt chem. nicht oder nur schwierig erhalten werden, z. B. von Perkarbonaten, Persulfaten, Perboraten usw.

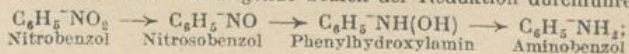
5. Rasche Ermittlung der quant. chem. Zusammensetzung von Verb., welche Elektrolyte sind (Elektroanalyse).

Bei Darst. org. Verb. wirkt der Umstand hemmend, daß die meisten org. Verb. den elekt. Strom nicht oder zu wenig leiten; es wurden indessen namentlich zahlreiche Reduktions- u. Oxydationsvorgänge ausgeführt, ausgehend von der Erscheinung, daß an der Kathode Reduktionen, an der Anode Oxydationen erfolgen; dabei werden den betr. org. Verb. geeignete anorg. Stoffe zugesetzt, einerseits um das Leitvermögen zu erhöhen, andererseits um deren Ionen an der Umwandlung teilnehmen zu lassen.

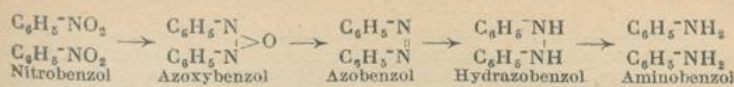
Durch Wahl des Elektrodenmaterials u. der elekt. Spannung, bzw. Überspannung (S. 131), der Temp. u. Konz. des Lösungsmittels, durch Arbeiten mit oder ohne Diaphragma, u. in neutraler, schwach- oder stark saurer, bzw. bas. Lös., läßt sich die chem. Wirkung des elekt. Stroms ändern.

Z. B. ist in einer sauren Lös. von Nickelsalz keine Ni-Abscheidung möglich, weil sich dort H leichter entlädt als Ni; in einer neutralen oder alkal. Lös. bekommt man dagegen metallisches Nickel.

Man kann den Druck, mit dem an den Elektroden entladene Ionen entweichen, oder die Konz., mit der sie sich lösen, in weiten Grenzen variieren u. z. B. so mit Wasserstoff folgende Stufen der Reduktion durchführen:







Der Hauptfaktor, welcher bei elektrolyt. Vorgängen in Betracht kommt, ist die Größe der elekt. Spannung, welche ihrerseits wieder abhängt von der Temp. u. Konz. der Lös.; ferner die Stromdichte, d. h. die Anzahl von Ampère, welche durch jeden cm<sup>2</sup> des Querschnittes der Strombahn in 1 Sekunde hindurchgehen.

Die Abscheidung u. Trennung best. Kationen u. Anionen aus ihren Lös. bedarf der Einhaltung ganz best. Spannungen (Zersetzungsspannungen), u. ebenso die Oxydationen u. Reduktion org. Verb. (s. oben).

Leitet man den elekt. Strom durch eine elektrolyt. Zelle, gebildet aus zwei Cu-Elektroden u. einer Lös. von Kuprisulfat, so genügt schon die geringste Spannung zur Erzeugung der Elektrolyse, da diese nur in einer Überführung von Kupfer von der Anode zur Kathode beruht (s. S. 81).

Zur Abscheidung der versch. Ionen aus einer Lös. von versch. Elektrolyten sind dementspr. versch. große, von der Natur der betr. Ionen abhängige Zersetzungsspannungen nötig; man kann also mit Kenntnis der Werte derselben eine elektrol. Trennung der versch. Ionenarten durchführen u. ist daher diese Kenntnis von großer Bedeutung.

Da die Festigkeit, mit der die Ionen ihre elekt. Ladungen tragen, deren Elektroaffinität ist (S. 125), so muß sich die Größe der Zersetzungsspannung eines Elektrolyten zusammensetzen aus den Elektroaffinitäten (Entladungsspannungen) der denselben bildenden Ionen.

Z. B. werden in der wäss. Lös. eines Elektrolyten, wo neben den Ionen desselben auch Ionen von H<sub>2</sub>O vorhanden sind, nur solche Ionen entladen, deren Entladungsspannung kleiner ist, als die herrschende elekt. Spannung.

## 2. Umwandlung von chem. Energie in elekt. Energie.

Die bei der elektrol. Dissoz. (S. 80) erfolgende elekt. Ladung der Ionen beruht auf Spaltung der in den Ionenbildenden Mol. vorhandenen Neutronen durch W. als Dielektrikum (S. 128).

Der bei Berührung von zwei versch. Leitern erster Klasse (Metallen oder Kohle) mit einen oder zwei Leitern zweiter Klasse (Elektrolyten) entstehende elekt. Strom rührt von chem. Vorgängen (Ionenreaktionen) her; die Apparate zur direkten chem. Erzeugung eines elekt. Stroms durch Kombination eines Leiters erster Klasse mit Leitern zweiter Klasse heißen galvanische Ketten, irreführend auch galv. Elemente.

Neben diesen typischen galv. Ketten gibt es noch solche (die Gas-, Flüssigkeits-, Oxydations- u. Reduktionsketten), bei denen Leiter erster Klasse sich nicht an der Bild. d. elekt. Stroms beteiligen, sondern nur Elektrolyte, bzw. deren Ionen.

Wie bei Umwandlung elekt. Energie in chem. Energie ein Teil der ersteren in Wärme übergeht, so treten auch bei der Umwandlung chem. Energie in elekt. Energie häufig Wärmevergänge auf.

Ändert sich die elektromotorische Kraft einer galvan. Kette mit der Temp. nicht, so geht die ganze chem. Energie in elekt. Energie über; dies ist in den umkehrbaren galvan. Ketten der Fall (S. 132), weshalb man durch Herstellung solcher Ketten aus versch. Metallen mit Elektrolyten die chem. Energie des betr. Vorgangs u. aus dieser die chem. Affinität der betr. Metalle messen kann (S. 116).



Alle chem. Vorgänge zwischen Ionen lassen sich so anordnen, daß dabei elekt. Energie auftritt; man kann daher durch das Auftreten einer elekt. Stroms in einer entspr. konstruierten galv. Kette chem. Vorgänge feststellen, die sonst schwer feststellbar sind.

Z. B. lassen sich so manche Umwandlungspunkte (Umwandlungstemp., d. h. die Temperaturgrenzen bei welcher viele Stoffe eine best. chem. oder physik. Änderung erleiden, S. 54) feststellen; stellt man aus einer gesätt. wäss. Lös. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  u. einer solchen von kristallwasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eine Flüssigkeitskette her, so wird in derselben bei  $33^\circ$  die elekt. Stromerzeugung aufhören, da dann in beiden Lös. der Umwandlungspunkt u. dementspr. gleiche Konzentration eingetreten ist (S. 132).

Der Eintritt oder die Zunahme d. elekt. Leitfähigkeit eines Lösungsmittels lassen die selbst nur spurenweise stattfindende Lös. eines darin suspendierten, scheinbar unl. Stoffes erkennen u. noch schärfer ist dieser Nachweis durch das Auftreten einer elektromotor. Kraft, wenn man den betr. Stoff in Wasser suspendiert, als Teil einer Flüssigkeitskette verwendet (S. 132).

#### a. Ursache des elekt. Stromes in galvanischen Ketten.

Dieselbe beruht auf Ionenreaktionen, welche so geleitet werden, daß der Austausch der elekt. Ladung der Ionen durch einen best. Weg außerhalb der galv. Kette erfolgen kann; bei den typischen galv. Ketten (S. 129) sind die Lösungsdruckdifferenzen, die zwischen den beiden, ebenfalls Elektroden (S. 124) genannten Metallen herrschen, die treibende Kraft des elekt. Stroms (Nernstsche Theorie d. galv. Ketten).

Bei galv. Ketten mit chem. unangreifbaren Elektroden (Gas- u. Flüssigkeitsketten S. 132) entsteht der elekt. Strom durch die versch. Konz. der Mol. der Gase oder der Ionen der Elektrolyte, bzw. durch die versch. Wanderungsgeschw. der Ionen in den beiden Elektrolytlös. von versch. Konzentration.

Jedes Metall hat eine von seiner chem. Natur abhängige Kraft, pos. elekt. geladene Ionen (Kationen) in Lös. zubringen, wobei das Metall elektroneg. Ladung annimmt; diese Kraft heißt, im Gegensatz zum Lösungsdruck nichtmetall. Stoffe, auch elektrolytischer Lösungsdruck (elektrolyt. Lösungstension, Ionisierungsdruck), u. wird wirksam, wenn das Metall in die wäss. Lös. eines Elektrolyten taucht.

Dem elektrol. Lösungsdruck steht als Gegenkraft der osmot. Druck der betr. Metallionen in der Lös. gegenüber, welcher die Ionen wieder aus der Lös. hinaustreibt (S. 80), daher ist der Lösungsdruck um so wirksamer, je weniger von den Kationen des Metalls bereits in der Lös. sind.

Der elekt. Strom wird dadurch bewirkt, daß das eine Metall durch seinen Lösungsdruck an den gelösten Elektrolyten elektropos. geladene Metallionen abgibt u. dadurch selbst elektroneg. geladen wird, während aus dem Elektrolyten durch den osmot. Druck elektropositiv geladene Metallionen (Daniellketten) oder H-Ionen (Voltaketten) an das andere Metall gehen u. so an beiden Metallen ein elekt. Spannungsunterschied entsteht; werden nun beide Metalle leitend verbunden, so gleichen sich deren entgegengesetzte elekt. Ladungen aus (Strombild.) u. es können sich dann die Metalle aufs neue laden.

Der elektrolyt. Lösungsdruck ist für jedes Metall verschieden u. nimmt bei nachstehender Anordnung derselben (einschließlich des sich wie ein Metall verhaltenden H) von links nach rechts immer mehr ab u. dementspr. werden die Metalle immer edler, d. h. widerstandsfähiger



gegen chem. Angriffe: Mg. Al. Mn. Zn. Cr. Cd. Fe. Co. Ni. Sn. Pb. H. As. Cu. Sb. Bi. Hg. Ag. Pt. Au. Links vom Wasserstoff (H) stehende Metalle heißen elektropositive Metalle, rechtsstehende elektronegative Metalle.

Je weiter zwei Metalle in der Reihe auseinander stehen, um so größer ist die elektromotor. Kraft oder elekt. Spannung der aus ihnen kombinierten galvan. Ketten, weshalb obige Anordnung auch elektrochem. Spannungsreihe der Metalle heißt.

Man kann mit den bekannten Spannungen der einzelnen Metalle der Reihe die Spannungen der versch. aus ihnen hergestellten galvan. Ketten berechnen.

Die elektrochem. Spannungsreihe entspricht der Lösungstension der Metalle u. da diese abhängt von der Fähigkeit der Metalle negat. elekt. Ladung anzunehmen, auch der Elektroaffinität der Metalle (S. 125).

Ein Metall mit großer pos. Spannung kann alle Metalle mit geringerer Spannung aus deren Salzen verdrängen (fällen); auch H wird von linksstehenden Metallen aus Säuren usw. verdrängt, während die rechts von H stehenden Metalle ihn nicht frei machen u. dementspr. von Salzsäure nicht, von Schwefel- oder Salpetersäure erst nach Oxydation durch diese angegriffen werden.

Rechts vom H stehende Metalle können aber auch H aus Säuren freimachen, wenn sie als Kathoden eine hohe elekt. Spannung (Überspannung) zugeführt erhalten; mit solchen überspannten Elektroden erhält man oft Produkte, die sonst nur schwer darstellbar sind (S. 128).

Daß sich reines Zink in verd. Säuren nur langsam löst, beruht auf Überspannung der H-Ionen der Säuren u. jedenfalls auch die Passivität versch. anderer Metalle, d. h. ihre Unangreifbarkeit durch best. Säuren, nach vorherigem Eintauchen in konz.  $\text{HNO}_3$  usw. (s. Metalle).

#### b. Arten der galvan. Ketten.

Charakt. ist für alle galvan. Ketten, daß die Stoffe, welche in chem. Reaktion treten, voneinander getrennt sein müssen, denn nur durch das getrennte Entstehen u. Verschwinden der Ionen an den Elektroden wird die Elekt. gezwungen, in Gestalt eines Stromes durch den Leiterkreis zu gehen; es bedarf daher ferner einer leitenden Verb., um die Reaktion zu ermöglichen, während ohne diese Verb. galvan. Ketten beliebig lange aufbewahrt werden können, ohne daß eine wahrnehmbare, chem. Reaktion stattfindet.

In Bezug auf die eine elektromotorische Kraft (Spannung) hervorbringenden chem. Prozesse kann man nachfolgende Arten von galvan. Ketten unterscheiden, in Bezug auf den Verlauf der chem. Prozesse in der galvan. Kette unterscheidet man umkehrbare u. nichtumkehrbare galvan. Ketten; nur erstere (Daniellketten u. Akkumulatoren) haben prakt. Bedeutung.

1. Daniellsche Ketten entstehen, wenn man zwei Stäbe aus versch. Metall in je eine Lös. ihrer Salze, welche das gleiche Anion enthalten müssen, taucht u. beide Lös. in Berührung bringt; diese erfolgt auch, wenn man beide Lös. durch poröse Wände (durch Tonzellen usw.) trennt; z. B. eine Zinksulfatlös., in die ein Zinkstab taucht, in Berührung mit einer Kuprisulfatlös., in die ein Kupferstab taucht; hierher gehört auch die Clark- u. Westonkette.

2. Voltasche Ketten entstehen, wenn man zwei Stäbe aus versch. Metall in verd. Schwefelsäure taucht, z. B. einen Kupfer- u. einen Zinkstab; die elektromotorische Kraft entsteht hier dadurch, daß das Metall mit der größeren Lösungstension (z. B. das Zink) seine Atome als Kathode in die verd. Schwefelsäure schiebt, wodurch es elektroneg., also zur Kathode wird, während sich am anderen Metall (oder Kohlenstab) die Kationen des Wasserstoffs der dissoz. Schwefelsäure zu nichtelekt. Mol. entladen, wodurch dieses Metall elektropos., also zur Anode wird; hierher gehört auch die Bunsen-, Chromsäure- u. Leclanchekette.



3. Konzentrationsketten mit Elektroden aus chem. angreifbaren Metallen entstehen, wenn man zwei Stäbe aus demselben Metall in zwei versch. konz., sich berührende Lös. eines ihrer Metallsalze taucht, z. B. zwei Silberstäbe in zwei versch. starke Lös. von Silbernitrat, oder einen langen Zinnstab in zwei aufeinandergeschichtete, versch. starke Lös. von Zinnchlorür, wobei der Zinnstab dann beide Elektroden u. zugleich den Schließungsbogen bildet.

Die elektromotorische Kraft entsteht hier sowohl dadurch, daß sich Flüss. von ungleicher Konz. berühren (s. unten) als auch dadurch, daß die Elektroden in Flüss. versch. Konz. stehen; z. B. wird die Zinnelektrode in der verd. Lös. elektropos. Zinnionen abgeben u. dadurch elektroneg. werden, während an der Zinnelektrode in der konz. Lös. sich deren Zinnionen als Zinnmol. absetzen, wodurch diese Elektrode elektropos. wird.

4. Konzentrationsketten mit Elektroden aus chem. nicht angreifbaren Metallen sind die Gas- u. Flüssigkeitsketten, bei denen der elekt. Strom nicht durch eigentliche chem. Prozesse, sondern durch Ionenbild., bzw. Ionenwanderung der Elektrolyte entsteht.

Flüssigkeitsketten bestehen aus Elektroden von Edelmetallen, welche in Elektrolytlös. von versch. Konz. stehen; hier entsteht der elekt. Strom durch die versch. Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, indem eine Ionenart in die verd. Lös. voraneilt, wodurch die entgegengesetzt geladene Ionenart in der konz. Flüss. zunimmt, also das elektrostat. Gleichgew. gestört u. eine elekt. Spannung hervorgerufen wird.

Gasketten bestehen aus Elektroden von Edelmetallen, die eine Hülle von adsorbierten gleichstoffigen oder zwei versch. Gasen enthalten, wobei sich die Elektroden verhalten, wie wenn sie Metalle aus den betr. Gasen wären; der elekt. Strom entsteht hier, z. B. bei einer Wasserstoffgaskette, indem Wasserstoffmol. von dem Metall, das in stärker verd. Schwefelsäure steht, als pos. Ionen in diese gehen, wodurch das Metall elektroneg. wird, während aus der weniger verd. Schwefelsäure Wasserstoffionen derselben an das darin eintauchende Metall gehen u. dieses, unter Bild. v. Wasserstoffmol. elektropos. laden.

5. Reduktions- u. Oxydationsketten: Bei jedem zwischen einem elektrol. Reduktions- u. Oxydationsmittel stattfindenden chem. Prozeß treten Änderungen in der Ionenladung ein, d. h. Änderung der Wertigkeit der betr. Ionen; diesen Vorgang kann man elektromotorisch wirken lassen, wenn man die Lös. der Reduktions- u. Oxydationsmittel in gesonderten Gefäßen (durch einen indifferenten, gelösten Elektrolyten verbunden) mit chem. unangreifbaren Elektroden verwendet.

6. Umkehrbare (reversible oder unpolarisierbare) Ketten sind solche, in denen der ursprüngliche chem. Zustand wieder herstellbar ist, wenn man einen, dem entnommenen elekt. Strom gleichstarken Strom in umgekehrter Richtung durch sie hindurchgehen läßt, d. h. an der Austrittsstelle der neg. Elekt., die neg. Elekt. einströmen läßt u. an der anderen Elektrode als Austrittsstelle der pos. Elekt., die pos. Elekt. einströmen läßt.

Es werden dann z. B. bei der Daniellkette (S. 131) an der neg. Zinkelektrode die pos. Zinkionen der Lös. entladen u. als Zinkmetall abgeschieden, während von der pos. Kupferelektrode neg. Kupferionen in Lös. gehen.

In umkehrbaren Ketten müssen beim chem. Vorgang die Gesamtstoffe des Systems unverändert bleiben, z. B. wie in der Daniellkette:  $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ , bei nichtumkehrbaren (irreversiblen oder polarisierbaren) Ketten werden die Gesamtstoffe vermindert, z. B. wie in der Voltakette:  $\text{Zn} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2$ , durch Entweichen von  $\text{H}_2$ .

Alle umkehrbaren galv. Ketten arbeiten rationell, d. h. mit größtem Nutzeffekt, die nicht umkehrbaren galv. Ketten sind schlecht gebauten Dampfmaschinen zu vergleichen.

Die wichtigsten umkehrbaren Ketten sind die Akkumulatoren, d. h. solche Ketten, welche gestatten, eine möglichst große Menge elekt. Energie



als chem. Energie aufzuspeichern u. diese wieder als elekt. Energie zu entnehmen, von denen der Blei- u. der Eisenakkumulator prakt. Anw. finden.

Der Bleiakкумулятор (Bleisammler) besteht aus in verd. Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) tauchenden Bleiplatten, von denen die eine mit Bleisuperoxyd ( $PbO_2$ ), die andere mit schwammigem Blei ( $Pb$ ) überzogen ist.

Die chem. Vorgänge erfolgen nach der Gleichung: Entladung  $\rightarrow PbO_2$  (Anode) +  $2 H_2SO_4$  +  $Pb$  (Kathode) =  $PbSO_4$  (Anode) +  $2 H_2O$  +  $PbSO_4$  (Kathode)  $\leftarrow$  Ladung.

Die Bild. des elekt. Stroms bei der Entladung geschieht folgendermaßen: In der verd. Lös. der  $H_2SO_4$  bildet sich gelöstes Plumbisulfat;  $PbO_2 + 2 H_2SO_4 = Pb(SO_4)_2 + 2 H_2O$ , das in seine Ionen  $Pb^{++} + 2 SO_4^{--}$  dissoziiert ist; beim Schließen der Kette entsteht Plumbosulfat  $PbSO_4$ , wodurch 2 elektropos. Ladungen des Plumbiums frei werden u. die  $PbO_2$ -Platte zur Anode machen:  $Pb(SO_4)_2 = PbSO_4 + SO_4^{--} + 2 \oplus$ ; das Plumbosulfat setzt sich auf der Anode ab. Andererseits gehen elektropos. Bleiionen von der Bleiplatte in Lös., wodurch diese zur Kathode wird; die Bleiionen  $Pb^{++}$  verbinden sich sofort mit den aus dem Plumbisulfat abgespaltenen  $SO_4^{--}$ -Ionen (s. oben) zu  $PbSO_4$ , das sich an der Kathode absetzt.

Der Eisen- oder Edisonakkumulator (Eisensammler) besteht aus in verd. Lös. von Alkalihydroxyd ( $KOH$ ) tauchende Stahlbleche, von denen eines mit Nickeldioxyd ( $NiO_2$ ), das andere mit Eisenpulver ( $Fe$ ) überzogen ist. Die chem. Vorgänge erfolgen: Entladung  $\rightarrow NiO_2$  (Anode) +  $Fe$  (Kathode)  $\rightleftharpoons NiO$  (Anode) +  $FeO$  (Kathode)  $\leftarrow$  Ladung.

### Beziehungen zwischen chem. Energie u. Lichtenergie (Photochemie).

Alle Beziehungen zwischen Licht u. Stoff, sowie zwischen Lichtenergie u. anderer Energie erfolgen durch Elektronen- oder Ionenbewegung.

#### 1. Umwandlung von Lichtenergie in chem. Energie.

Lichtstrahlen, die chem. Vorgänge bewirken, müssen von den beteiligten Stoffen aufgenommen werden; weder durchgelassene noch reflektierte Strahlen wirken chemisch. Auch jede andere strahlende Energie, z. B. die unsichtbaren Kathodenstrahlen (S. 123) u. die Röntgenstrahlen als Lichtstrahlen kleinster Wellenlänge (S. 123), ferner die dem unsichtbaren Teil des Spektrums angehörigen Ultrastrahlen, können chem. wirken.

Aufnahme von Lichtenergie ist fast stets mit teilweiser Umwandlung in Wärmeenergie verbunden u. heißt Lichtabsorption oder opt. Absorption (s. S. 96); findet zugleich Umwandlung in chem. Energie statt, so heißt sie photochem. Absorption oder photochem. Extinktion.

Sie beruht meist nur auf Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit (S. 110), aber auch Verzögerung chem. Vorgänge durch Licht sind bekannt, z. B. verlangsamt ultraviolettes Licht manche Oxydationen.

##### a. Arten photochem. Vorgänge.

Photochem. Vorgänge, d. h. durch Licht bewirkte chem. Vorgänge sind exotherm, selten endotherm; bei exotherm. Vorgängen (photochem. Vorgängen erster Art) scheint, da diese langsam auch im Dunkeln erfolgen u. keine Energie verbraucht, sondern sogar Wärme frei wird, Licht als Katalysator die Vorgänge nur einzuleiten u. zu beschleunigen.

Umkehrbare photochem. Vorgänge, d. h. solche, wo die im Lichte entstehenden Verb. im Dunkeln wieder die Ausgangsprodukte bilden, kennt man ebenfalls (Photochem. Gleichgew., s. S. 107); z. B. zerfällt Silberchlorid im Lichte in  $Ag_2Cl + Cl$ , im Dunkeln wird der Vorgang umgekehrt (S. 108).



Graues, krist. Selen geht belichtet in eine Elekt. besser leitende Modif. über, welche bei Lichtabnahme wieder in die schlechter leitende Modif. zurückgeht; man kann daher mit dünnen, bei ganz best. Temp. hergestellten Selen-schichten, die als Selenzellen in einem elekt. Schwachstrom eingeschaltet werden, Lichtschwankungen in elekt. Schwankungen verwandeln (Anw. zur Lichttelephonie u. Fernphotographie).

Photochem. Vorgänge sind sehr versch. Art; teils erfolgen isomere oder allotrope Umlagerungen, z. B. Maleinsäure wird Fumarsäure, gelber Phosphor geht in eine rote, gelbes Merkurijodid in eine rote, monokliner Schwefel in eine amorphe, gelbes Arsen oder Antimon in eine schwarze Modif. über, teils finden chem. Vereinigungen statt (z. B. von  $\text{CO} + \text{Cl}_2$  zu  $\text{COCl}_2$ , von  $\text{H} + \text{Cl}$  zu  $\text{HCl}$ ), teils erfolgen chem. Zersetzungen (z. B. von  $2\text{HJ}$  in  $2\text{H} + 2\text{J}$ , von Silberhaliden); ferner können Oxydationen oder Reduktionen eintreten, z. B. Ausbleichen vieler Farbstoffe, Dunklerfärben der Haut u. lignin-haltigen Papiers.

Ferricitrat u. Ferrioxalat gehen am Lichte in Ferroverb. über; mit Ferricitrat- u. Kaliumferricyanidlös. bestrichenes Papier wird daher beim Belichten blau (Anw. zum fotogr. Blaudruck); mit Ferrioxalat u. Platinchlorid bestrichenes Papier, wird nach dem Belichten durch heiße Wasserdämpfe schwarz, da das entstandene Ferrioxalat Platinsalze zu Platin reduziert (Anw. zum fotogr. Platindruck); eine Lös. von Mercurichlorid u. Oxalsäure in W. (Edersche Lös.) scheidet beim Belichten Mercurchlorid ab.

Ein wichtiger photochem. Vorgang ist die durch Sonnenstrahlen bewirkte Assimilation in chlorophyllhaltigen Pflanzen, wobei Lichtenergie als chem. Energie aufgespeichert wird, indem das von den Pflanzen aus der Luft aufgenommene Kohlendioxyd unter Mitwirkung von W. u. unter O-Abgabe die energiereichen Kohlenhydrate bildet (s. Formaldehyd).

Andererseits hemmen Sonnenstrahlen die Lebensfunktion chlorophyllfreier Pflanzen oder zerstören diese (z. B. viele krankheitserregende Bakterien).

Die Photographie beruht darauf, daß mit einer kolloiden Lös. von Silberhaliden in Leim überzogene Glasplatten oder Filme dem Licht ausgesetzt werden; hierdurch zerfällt in den belichteten Schichten eine minimale Menge in Halogen u. Silber, das sich im kolloiden Silberhalid löst; das so entstandene nicht sichtbare Bild wird durch gewisse org. Reduktionsmittel (Entwickler) sichtbar, indem diese größere Mengen von Silber abscheiden, das sich an den zuerst entstandenen minimalen Silbermengen (den Kondensations- oder Silberkeimen) ansetzt u. diese zum sichtbaren Negativ vergrößert.

Dann wird das Bild haltbar gemacht (fixiert), indem man es in eine Lös. von Natriumthiosulfat taucht, welche den nicht zersetzten Teil des noch lichtempfindlichen Silberhalids löst. Jodsilber kann zu fotogr. Platten nur feucht u. silbernitrat-haltig verwendet werden, Chlorsilber dient zu Kopierpapieren; beide sind weniger lichtempfindlich wie Bromsilber; durch Eintauchen in eine Lös. von Goldsalz, Bleisalz, Selen usw. erhält schließlich das Bild aus rotem kolloiden Silber eine angenehmere Farbe (Tonung).

#### b. Beeinflussung photochem. Vorgänge.

Die Farbe des Lichtes, d. h. seine Wellenlänge, beeinflußt seine chem. Wirkung; der Assimilationsprozeß der Pflanzen erfolgt durch rote Strahlen, Silbersalze werden durch violette u. blaue Strahlen zersetzt usw.

Die Lichtempfindlichkeit einer Reaktion für best. Lichtstrahlen kann durch best. Beimengungen gesteigert werden, welche die betr. Strahlen absorbieren (Opt. Sensibilisation); z. B. werden Silbersalze für best. Strahlen empfindlicher, wenn man ihnen org. Farbstoffe zusetzt, welche die betr. Strahlen absorbieren (Farbenempfindl. fotogr. Platten).

Andere Beimengungen können dadurch wirken, daß sie eines der Reaktionsprodukte dauernd entfernen (Chem. Sensibilisation); z. B. ist Bromsilber wenig lichtempfindlich, suspendiert man es aber in Leim, so wird es empfindlicher, da dieser das durch Licht abgeschiedene Brom bindet.

Daß chem. Vorgänge oft nach längerer Beleuchtung rascher verlaufen



wie zuerst (Photochem. Induktion) beruht auf Beimengungen, die als neg. Katalysatoren (S. 112) wirken, nach deren Verbrauch normale Geschw. eintritt.

Allgemein verlaufen chem. Vorgänge im ultraroten Lichte langsamer, im ultravioletten Lichte rascher wie im sichtbaren Licht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit (S. 110) ist der absorbierten Lichtmenge proportional, also unabhängig vom Gesetz der Massenwirkung u. die chem. Wirkung des Lichts ist proportional dessen Intensität; auf diesen Gesetzen beruht die zur Messung der chem. Wirkung der Lichtstrahlen dienende Aktinometrie u. die dazu verwendeten Vorrichtungen heißen Aktinometer.

Z. B. dient als Maß die Zeit, in welcher sich aus Chlorknallgas eine best. Menge HCl bildet oder in welcher sich aus Ederscher Lös. eine best. Menge Mercurchlorid abscheidet (S. 134) oder in welcher Silberchlorid sich auf eine best. Normaltiefe schwärzt (S. 134).

Die Temp. hat geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschw. des Lichtes; letztere wird für die versch. Wellenlängen versch. erhöht.

Katalysatoren (Sensibilisatoren) können die Reaktionsgeschw. des Lichtes beeinflussen (photochem. Katalyse), z. B. beschleunigen dieselbe Nitrite u. Sulfite; Chromsäure wird nur bei Anwesenheit org. Stoffe, z. B. Leim, Papier, zu Chromoxyd reduziert u. z. B. Leim dadurch unlöslich (Lichtdruck); Merkurchloridlös. wird von oxalsauren Salzen nur bei Anwesenheit von Ferrosalzspuren reduziert.

## 2. Umwandlung von chem. Energie in Lichtenergie.

Viele exotherme chem. Vorgänge sind von Lichtentw. u. gleichzeitiger Wärmeentw. begleitet; ein solcher chem. Vorgang heißt Verbrennung; hierbei wird ein Teil der in den Stoffen vorhandenen chem. Energie als Wärme u. Lichtenergie frei; meistens geht aber Licht erst aus Wärme hervor, indem diese die Temp. der verbrennenden Stoffe so steigert, daß von ihnen sichtbares Licht ausstrahlt.

Alle chem. Reaktionen suchen Licht auszusenden, können dies aber nur, wenn die Reaktionsgeschw. groß genug ist; lichtempfindliche Reaktionen senden die gleichen Strahlenarten aus, gegen die sie selbst empfindlich sind.

Vorgänge, bei denen chem. Energie in Lichtenergie übergeht, sind schwer zu verfolgen, da man die in der Zeiteinheit entwickelte Lichtmenge messen muß; außerdem ist Trennung der rein chem. Lichtstrahlung von der sie begleitenden Wärmestrahlung kaum möglich.

Beginnt bei einem chem. Vorgang Leuchten unter  $400^{\circ}$  oder liegt das Maximum des Leuchtens bei tiefen Temp. u. kleinen Wellenlängen, so ist direkte Umsetzung chem. in strahlende Energie anzunehmen.

### a. Chemilumineszenz.

Die Überführung anderer Energiearten in Lichtenergie heißt Lumineszenz, bzw. Thermo-, Elektrolumineszenz usw.

Das beim Reiben, Schütteln, Kristallisieren mancher Stoffe auftretende Leuchten heißt Tribolumineszenz (tribo reibe) u. beruht auf Überführung von durch Reibung erzeugter Wärmeenergie in Lichtenergie.

Ein mit Lichtentwicklung ohne erhebliche Wärmeentw. erfolgreicher chem. Vorgang heißt Chemilumineszenz; hierbei findet direkte Umwandlung von chem. Energie in Lichtenergie statt.

Das Licht, welches selbstleuchtende Lebewesen (Käfer, Bakterien, Infusorien) hervorbringen, beruht auf Chemilumineszenz, ebenso das Leuchten bei der Entw. von Chlor auf konz. Lös. von Ammoniak, bei der Oxydation des Phosphors in verd. Sauerstoff u. bei manchen chem. Umlagerungen.

Modif.  
rück-  
Selen-  
haltet  
zur

omere  
gelber  
hwefel  
über,  
1 + Cl  
+ 2 J,  
reten,  
ignin-

Ferri-  
n Be-  
Platin-  
ämpfe  
(Anw.  
in W.

men-  
azen,  
n den  
on W.  
ehyd).  
freier  
n.

von  
esetzt  
denge  
ndene  
kier)  
n den  
über-

e Lös.  
licht-  
eucht  
ieren;  
eine  
cotem

soine  
rote  
usw.  
ahlen  
ahlen  
strah-  
betr.

Reak-  
trom-  
rd es  
aufen



Die enorme Lichtentw. von brennendem Magnesium muß direkt aus chem. Energie entstehen, da seine Verbrennungstemp. nur  $1400^{\circ}$  beträgt, der Lichtstärke aber eine Temp. von  $5000^{\circ}$  entsprechen müßte.

Manche Stoffe werden durch Belichten selbstleuchtend (Photolumineszenz); hört dieses Leuchten nach der Belichtung auf, so nennt man es Fluoreszenz, hält es noch länger an, so heißt es Phosphoreszenz. In manchen Fällen scheint diese Erscheinung auf chem. Vorgängen zu beruhen; z. B. leuchten Calcium-, Barium-, Strontiumsulfid, nach vorherigem Belichten im Dunkeln längere Zeit weiter (Luminophore, Bologneser- oder Balmainische Leuchtmasse); dieses Leuchten wird durch Spuren von Sulfiden des Mangans, Wismuts, Kupfers bewirkt, welche beim Belichten in ihre Ionen dissoziieren u. im Dunkeln unter Lichterscheinung sich zurückbilden; die das Lösungsmittel bildenden Erdalkalisulfide verhindern infolge ihrer physik. Beschaffenheit die rasche Wiedervereinigung der Ionen u. bewirken so längeres Leuchten; Zusatz von Radiumspuren erzeugt andauerndes Leuchten der Luminophore (Darst. von Zifferblättern usw.)

Fluoreszenz u. Phosphoreszenz durch Atomzerfall s. S. 138.

#### b. Theorie der Flammen.

Eine Flamme ist ein durch die Wärme des Verbrennungsvorgangs zum Glühen erhitztes Gas; daher verbrennen nur Stoffe mit Flamme, welche brennbare Gase sind oder sie bei ihrer Verbrennung bilden.

Stoffe, welche keine brennbaren Gase bilden, z. B. reine Kohle, Eisen, verbrennen nur unter Glühen, Holz, Steinkohle, Talg usw. verbrennen mit Flamme, weil sie hierbei gasförmige, brennbare Zersetzungsprodukte bilden.

Flammen bestehen aus einem Mantel von glühendem Gas, in dessen Innern, wegen Mangel des Gases, welches die Flamme umgibt u. erhält, keine Verbrennung u. somit keine höhere Temp. eintritt; leichtflüchtige brennbare Stoffe, z. B. Weingeist, geben große Flammen, schwerflüchtige Stoffe, z. B. Schwefel, nur kleine Flammen.

Flammen sind entweder leuchtend oder nichtleuchtend; das Leuchten der Flammen wird durch darin vorhandene, glühende feste Stoffe bedingt, aber auch Metaldämpfe, sowie Erhöhung der Temp., oder vermehrte Dichte der brennenden Gase machen Flammen leuchtend.

Das Leuchten gew. Leuchtflammen beruht darauf, daß in den Flammen sich abscheidender, feinverteilter Kohlenstoff (Dochtlicht u. Bogenlicht) oder sich bildende ( $MgO$ ,  $ZnO$ ) oder hineingebrachte Metalloxyde (Auerlicht, Gasglühlicht) zur Weißglut erhitzt werden.

Gase, die in der Luft mit nichtleuchtender Flamme zu ebenfalls gasförmigen Stoffen verbrennen, tun dies z. B. in reinem Sauerstoff mit leuchtender Flamme, da dann die Flamme heißer wird, weil sie nicht der wärmebindende Stickstoff der Luft abkühlt u. weil die Verbrennungsprodukte in Gefäßen nicht so rasch unter Wärmebindung verdampfen; ferner verbrennt Wasserstoff in zusammengepreßtem Sauerstoff mit leuchtender Flamme.

Auch best. Salze machen nichtleuchtende Flammen leuchtend, indem sie denselben eine Färbung erteilen, welche für das Metallion der betr. Salze charakt. ist, da diese durch die Flamme vergast u. in ihre Ionen zerlegt werden.

Z. B. färben die Salze des Natriums die Flamme gelb, des Kaliums violett, des Bariums grün usw., so daß man durch diese charakt. Färbungen viele Metalle in Verb. erkennen kann; sind mehrere Metalle vorhanden, so



kann die Farbe des einen die der anderen verdecken, aber alle lassen sie sich nebeneinander durch ihre Spektren nachweisen (S. 96).

Solche Salze gemischt mit leichtbrennbaren, eine Flamme gebenden Stoffen (Schwefel, Harzen) u. einem Oxydationsmittel (Salpeter) dienen zu Leuchteffekten (bengal. oder griech. Feuer).

Läßt man zu durchglühenden Kohlenstoff leuchtend brennenden Gasen die Verbrennung nicht unterstützende Gase (z. B. Stickstoff, Kohlendioxyd) strömen, so wird die Flamme nichtleuchtend, teils infolge der Verdünnung des brennenden Gases, teils infolge von Wärmeentziehung durch das nichtbrennbare Gas.

Wasserstoff- u. Kohlenoxydgas brennen nichtleuchtend, weil ihre Verbrennungsprodukte nur gasförmig sind, Methangas ( $\text{CH}_4$ ) u. Äthangas ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) brennen schwachleuchtend, kohlenstoffreiche K. W., z. B. Propangas ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), Azetylgas ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), Äthylengas ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) brennen leuchtend, da sie zuerst unter Bild. von  $\text{CH}_4$  Kohlenstoff abspalten.

Die Temp. der versch. Flammen ist sehr versch. u. bedingt nicht deren Leuchtkraft, wie die nichtleuchtenden, sehr heißen Flammen des Bunsenbrenners u. Knallgasgebläses, sowie die nichtleuchtenden, wenig heißen Flammen zeigen, welche aus Gemischen von brennbaren mit nichtbrennbaren Gasen bestehen (s. oben u. nachstehend).

Leitet man durch eine Röhre an Stelle eines leuchtend brennenden K. W. (z. B. des Leuchtgases) eine Mischung desselben mit einer entspr. Menge von Luft, bzw. von Sauerstoff, so findet beim Entzünden eine vollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs statt u. man erhält eine nichtleuchtende, aber sehr heiße Flamme, trotzdem die Temp. dieser Flamme bei Luftzufuhr durch den mit derselben eingeführten chem. trägen Stickstoff herabgesetzt wird u. anderseits in leuchtenden u. nichtleuchtenden Flammen die entstehende Wärmemenge dieselbe sein muß, da die Endprodukte der Verbrennung in beiden Flammen dieselben sind.

Die höhere Temp. solcher Flammen beruht darauf, daß einerseits keine Wärme durch Strahlung glühenden Kohlenstoffs verloren geht, anderseits darauf, daß leuchtende Flammen bei viel Sauerstoff- bzw. Luftzufuhr bedeutend kleiner werden, also die Wärme auf einen kleineren Raum zusammengedrängt wird, was namentlich beim Bunsenbrenner der Fall ist.

Die Einrichtung, um ein aus einer Röhre brennendes Gas (meist Leuchtgas) durch Zuleitung von Luft in ein mit heißer, nichtleuchtender Flamme brennendes Gasgemenge zu verwandeln, heißt Bunsenbrenner u. bildet den wichtigen Teil aller Gasheizapparate u. des Gasbrenners für Auerlicht; ferner dient der Bunsenbrenner zu Oxydations- u. Reduktionsanalysen u. ebenso das Lötrohr, ein Metallrohr, durch welches man Luft so in eine Flamme bläst, daß sie leuchtend oder nichtleuchtend auftritt; hält man den zu prüfenden Stoff in den äußeren Teil der nichtleuchtenden Flamme (Oxydationsflamme, da sie überschüssigen Sauerstoff enthält), so wird er dort oxydiert, bringt man den Stoff in den mittleren Teil einer leuchtenden Flamme (Reduktionsflamme, da sie freien Kohlenstoff enthält), so wird er dort reduziert.

Läßt man das brennbare Gas zusammengespreßt, also unter Druck, aus der Brennerdüse strömen, so wird das angesaugte Luftvolum vergrößert u. die Flamme auf den kleinsten Raum verteilt u. so die höchste Wärmewirkung erreicht (Preßgasgebläse); man kann auch zu nicht zusammengespreßten Gas gepreßte Luft leiten (Glasbläserlampe, Knallgasgebläse).



*Beziehungen zwischen chem. Energie u. Radioenergie (Radiochemie).*

Die Beobachtung, daß Röntgenstrahlen vom Fluoreszenzfleck der Hittorfschen Röhre ausgehen (S. 122), führte zur Vermutung, daß phosphoreszierende u. fluoreszierende Stoffe auch ohne elekt. Einw. Röntgenstrahlen aussenden können u. zu folgender Entdeckung:

Uran- u. Thormineralien, sowie alle aus ihnen dargestellten Verb., senden ohne jede äußere Veranlassung, neben einem Emanation genannten Gas, fortwährend unsichtbare Strahlen (sog. Radiostrahlen), aus, ohne daß die betr. Stoffe dabei eine wahrnehmbare Änderung ihres Gewichtes u. sonstiger Eigenschaft zeigen.

**1. Umwandlung der Radioenergie in chem. Energie u. der chem. Energie in Radioenergie.**

Die unsichtbaren Radiostrahlen lassen sich an ihren chem., physik. u. physiol. Eigensch. erkennen; z. B. daran, daß sie photogr. Platten schwärzen, W. zersetzen, gelben Phosphor in roten verwandeln, farbloses Glas färben; sie können viele Stoffe fluoreszierend machen, undurchsichtige Stoffe (z. B. Holz, dünne Metallfolien) mehr oder minder leicht durchdringen, Gase für Elekt. leitend machen, vom Magneten abgelenkt werden, in evakuierten Röhren eingeschlossene Rädchen bewegen u. Störung des Wachstums von Bakterien u. von Geschwülsten bewirken.

Diese Strahlungsenergie (Radioenergie) kann also in alle anderen Energiearten übergehen u. wird, ebenso wie die ununterbrochene Wärmeentw. der sie erzeugenden Stoffe, durch Atomzerfall bewirkt, also durch chem. Energie (S. 119).

Willkürliche Umwandlung chem. Energie oder anderer Energiearten in Radioenergie, sowie Hemmung oder Beschleunigung der Umwandlung der Radioenergie durch andere Energiearten ist bis jetzt nicht gelungen (s. jedoch S. 38).

Strahlen mit erwähnten Eigensch. heißen Radiostrahlen oder nach ihrem Entdecker Becquerelstrahlen (1896) u. treten in dreierlei Arten auf (S. 139); das Vermögen, solche Strahlen auszusenden, heißt Radioaktivität u. die betr. Stoffe radioaktive Stoffe oder Radiostoffe.

Radioaktivität rührt von einer Anzahl von Elementen her, welche in Spuren in Uran- u. Thormineralien enthalten sind u. nach ihrer Isolierung, die radioaktiven Eigensch. in entspr. vermehrter Stärke zeigen.

Radioaktive Elemente oder Radioelemente sind bis jetzt nur vereinzelt in nennenswerten Mengen gewonnen, so daß für die meisten ihre Existenz nur durch ihre radioaktiven Eigensch. nachweisbar ist.

Aus den radioakt. Eigensch., sowie aus der versch. langen Existenz ihrer Strahlenarten, also ihrer Lebensdauer, entwickelte sich die Rutherford-Soddysche Zerfalls- oder Aggregationstheorie: Radioelemente sind nicht beständig, sondern in der Zeiteinheit zerfällt ein best. Bruchteil ihrer Atome langsam von selbst in neue Atome mit neuen radioakt. Eigensch., wobei zugleich Bestandteile ihrer Atome als elektropos. Heliumionen (d. h. als Alphastrahlen), oder als elektroneg. Elektronen (d. h.

Bezieh

als Be  
Atome  
elemen  
elemenI  
große  
außere  
sind vi  
der M  
selbst  
splitte  
mehrI  
Thoriu  
elemen  
aktiniBeta-  
Strahl  
stehen  
aus el  
denstr  
Röntg  
an Stphot  
skop.  
Meth  
150 00lange  
mach  
wird  
kann  
der Dvers  
odervon e  
gehal  
einerBetas  
ngen

Stoff



als Betastrahlen), oder als beide, entweichen; auch die neuentstandenen Atome zerfallen ebenso u. dieser Zerfall wiederholt sich, bis ein inakt. Endelement zurückbleibt; unter den so auseinander entstehenden Radioelementen befindet sich stets auch ein gasförmiges, die sog. Emanation.

Ein Gramm des Radioelements Radium entwickelt in einem Jahr 1200 große Kalorien; dies zeigt, daß in Radioelementen Energiemengen von außerordentl. Größe angehäuft sind u. zur Umsetzung kommen; dieselben sind viel größer wie sie bei gew. chem. Prozessen auftreten, die mit Änderung der Mol. verknüpft sind, u. müssen daher auf Änderungen in den Atomen selbst beruhen, so daß die Radioaktivität eine Begleiterscheinung der Zersplitterung der Atome ist; die Strahlung wird also um so stärker sein, je mehr Atome zerfallen, u. kann daher als Maß des Atomzerfalls dienen.

Die Stammelemente aller anderen Radioelemente sind das Uran u. Thorium, welche die höchsten Atomgew. haben u. drei Reihen von Radioelementen liefern, nämlich ersteres die Uranreihe, aus der auch die Protoktiumreihe hervorgeht, u. letzteres die Thoriumreihe.

## 2. Nachweis u. Unterscheidung der Radiostrahlen.

Radiostrahlen lassen sich unterscheiden als Alpha-( $\alpha$ )-strahlen, Beta-( $\beta$ )-strahlen u. Gamma-( $\gamma$ )-strahlen; sie gehören zu denselben Strahlenarten, welche bei der elekt. Entladung in sehr verd. Gasen entstehen (S. 122) u. zwar Alphastrahlen zu den Kanalstrahlen, welche hier aber aus elektropos. Heliumatomen bestehen (S. 123), Betastrahlen zu den Kathodenstrahlen, welche beide neg. Elektronen sind, u. Gammastrahlen zu den Röntgenstrahlen, welche wie diese durch den Anprall der Kathodenstrahlen an Stoffteilchen entstehen.

Der Nachweis radioakt. Strahlen erfolgt durch die photogr. Methode (Schwärzung photogr. Platten), die fluoroskop. Methode (Erzeugung von Leuchten, (s. unten) u. die elektr. Methode (Entladung eines Elektroskops); letztere Methode ist 150 000 mal empfindlicher als die Spektralanalyse.

Ein Elektroskop behält an der Luft seine ihm erteilte elekt. Ladung lange Zeit unverändert; nähert man ihm aber einen radioakt. Stoff, so macht dieser die Luft elekt. leitend (ionisiert sie) u. das Elektroskop wird entladen; die rascher zunehmende elekt. Entladung des Elektroskops kann auch dazu dienen, die Anhäufung von Radioelementen in den Produkten der Darst. zu kontrollieren u. sie so in immer größerer Reinheit darzustellen.

Die Unterscheidung radioakt. Strahlen erfolgt durch ihr versch. Verhalten beim Durchdringen versch. dicker Metall- oder Glimmerplättchen, sowie gegen Magnete u. Leuchtschirme.

Das Durchdringungsvermögen der Gammastrahlen ist am größten; von einer 0,1 mm dicken Aluminiumfolie werden die Alphastrahlen zurückgehalten, von einer 0,5 mm dicken Aluminiumplatte die Betastrahlen, von einer 2 cm dicken Bleiplatte auch die Gammastrahlen.

Vom Magneten werden Gammastrahlen nicht, Alphastrahlen wenig, Betastrahlen aber sehr stark abgelenkt u. da sie elektroneg. sind, in entgegengesetzter Richtung wie die elektropos. Alphastrahlen.

Leuchtschirme geben, je nach dem aufgetragenen, lichterregbaren Stoff, mit den versch. Strahlen versch. starke Fluoreszenz.



### 3. Unterscheidung u. Lebensdauer der Radioelemente.

Infolge des meist nur spurenweisen Vork. der Radioelemente u. ihrer kurzen Lebensdauer ist ihre Charakterisierung u. Erk. auf chem. oder gew. physik. Wege nur schwer oder nicht möglich, daher dient hierzu die Art der Strahlen, welche sie aussenden, deren Reichweite u. Geschwindigkeit u. vor allem die Abnahme ihrer Intensität; die meisten Radioelemente senden nur ein oder zwei Strahlenarten aus (S. 142), einige nur Emanation.

Die Reichweite (der Wirkungsbereich) der Alphastrahlen hört bei jedem Radioelement in einer best. Entfernung plötzlich auf (S. 39); sie beträgt z. B. für Uran 2,8 cm, für Radium 3,13 cm, für Emanium 5,5 cm.

Die Geschwindigkeit der Strahlenarten ist versch. u. für jede Strahlenart eines Radioelements eine best. Größe; die Anfangsgeschwind. der Alphastrahlen ist für Radium  $1,56 \times 10^9$  cm, für Radiumemanation (Niton)  $1,70 \times 10^9$  cm, für Radium C  $2,06 \times 10^9$  cm. Die Geschwind. der Strahlen läßt sich aus deren Ablenkungsgröße durch einen Magneten (S. 138) berechnen.

Die Abnahme der Intensität der Strahlung (das Abklingen) eines Radioelements ist die Folge seines Atomzerfalles, der bei jedem Radioelement eine best. Zeit braucht u. als dessen Lebensdauer betrachtet wird; diese Abnahme in der Zeiteinheit beobachtet man an der Geschwindigkeit der Entladung eines dem Radioelement genäherten, geladenen Elektroskops.

Das Verschwinden (Abklingen) eines Radioelements erfolgt nur dann vollständig, wenn es von seinem Stammelement getrennt erhalten werden kann; befindet es sich aber, wie dies in Mineralien stets, u. sonst meist der Fall ist, das Stammelement (Mutterelement) mit dem neuentstandenen Element (Tochterelement) zusammen, so tritt trotz andauernder Strahlenabgabe doch keine wahrnehmbare Verminderung der betr. Radioelemente ein.

Dies beruht bei Tochterelementen darauf, daß sie vom Mutterelement andauernd nachgebildet werden u. zwar so lange, bis ein radioakt. Gleichgew. zwischen den Mengen des Mutterelements u. der Tochterelemente eintritt, also die Radioakt. konstant wird; daß Mutterelemente, nicht schon längst vollkommen verschwunden sind, beruht auf der relativ großen, vorhandenen Menge derselben u. auf deren langsamen Selbstzerfall.

Daraus, daß die radioaktive Umwandlung der Atome von jeder äußeren Beeinflussung unabhängig ist u. durch Vorgänge im Innern der Atome erfolgt, ergibt sich mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitrechnung das Grundgesetz der Radioaktivität: „In jedem Augenblick ist die Zahl der Atome, welche eine Umwandlung erleiden, proportional der Zahl aller in diesem Augenblick vorhandenen, umwandlungsfähigen Atome“ oder anders gefaßt „In der Zeiteinheit erleidet ein unabhängiger, konstanter Bruchteil der insgesamt vorhandenen radioakt. Atome die radioakt. Umwandlung.“

Also je mehr Atome in der Zeiteinheit zerfallen, desto geringer wird die Geschwindigkeit des Selbstzerfalls, d. h. in gleichen Zeiträumen sinkt die Radioaktivität um den gleichen Bruchteil, gleichviel ob der Zeitraum in der Mitte oder am Anfang oder am Ende der Existenz des Radioelements liegt; z. B. sinkt die Geschwindigkeit bei der Radiumemanation (die als Gas leicht getrennt von dem Mutterelement aufbewahrt werden kann) in 4 Tagen auf die Hälfte, in weiteren 4 Tagen auf die Hälfte der übriggebliebenen Hälfte, also in den gesamten 8 Tagen auf ein Viertel ihres Anfangswertes usw.; jedes Radioelement braucht also eine best. Zeit, bis es vollkommen zerfallen ist u. diese Zeit heißt Lebensdauer oder Bestehenszeit.



Der für jedes Radioelement konstante Bruchteil des Zerfalls in einer Sekunde heißt Zerfallskonstante (radioaktive- oder Umwandlungskonstante); statt derselben wird anschaulicher die Halbwertszeit (Halbzeit, Zerfalls- oder Halbwertsperiode, irreführend auch Periode oder halbe Lebensdauer genannt) angegeben, d. h. die Zeit, welche ein Radioelement braucht, bis seine radioakt. Eigensch. auf die Hälfte ihrer anfänglichen Wirksamkeit gesunken sind; zwischen der Zerfallskonstante ( $\alpha$ ) u. der Halbwertszeit ( $T$ ) besteht der einfache Zusammenhang  $\alpha \cdot T = 0,7$ ; die Halbwertszeit ist eine charakt. Konstante für jedes best. Radioelement u. heißt daher auch Abklingungs- oder Halbwertskonstante.

Da die Geschwindigkeit des Selbstzerfalls (das Abklingen) andauernd abnimmt, so ist die durchschnittliche oder mittlere Lebensdauer nicht das Doppelte, sondern, aus  $\alpha \cdot T$  berechenbar, nur das 1,45 fache der Halbwertszeit; z. B. beträgt für die Radiumemanation die Halbwertszeit 4 Tage, also die mittlere Lebensdauer  $4 \times 1,45 = 5,8$  Tage oder 467 000 Sekunden; der Bruchteil, welcher in 1 Sekunde zerfällt, also die Zerfallskonstante, beträgt demnach  $1/467\,000$  oder  $0,000021$ , d. h. von einer Million Atomen der Radiumemanation zerfallen in der Sekunde 2,1 Atome.

Bei sehr langlebigen Radioelementen ist die Halbwertszeit u. dementspr. auch das Alter der betr. Elemente aus der radioakt. Gleichgewichtskonstante zu ermitteln, denn beim radioakt. Gleichgew. sind alle Umwandlungsstufen vom Mutterelement bis zum inakt. Endelement vorhanden u. zwar stehen dieselben deshalb in ganz best. unabänderlichen Verhältnis zueinander, weil alle Zwischenelemente sich mit derselben Geschwindigkeit neu bilden, mit der sie zerfallen. Solchen Vorgängen, die seit Jahrmillionen erfolgen, verdanken die Radioelemente ihre Aufspeicherung in Uran- u. Thormineralien.

#### 4. Emanation u. mitgeteilte Radioaktivität.

Jeder in die Nähe von den Radiomutterelementen Uran, Thor oder Protoaktinium, bzw. von einem der zuerst aus diesen entstehenden Radioelementen, gelangende Stoff wird radioaktiv.

Diese Radioaktivität wird nicht von den Radiostrahlen erzeugt, denn sie tritt auch auf, wenn vom Radiostoff zum inakt. Stoff nur Luft, aber keine Strahlen gelangen; sie erfolgt dadurch, daß jedes vorerwähnte Radioelement beim fortwährenden Selbstzerfall als Zwischenprodukt ein gasförmiges Radioelement aussendet, Emanation genannt, das dann weiter zerfällt in Alphastrahlen (Heliumionen) u. einen unsichtbaren radioaktiven Stoff, der sich auf allem Vorhandenen absetzt.

Die Abklingungskonstante jeder best. Emanation ist unter allen Umständen die gleiche, also sind die Emanationen einfache Radioelemente.

Der Niederschlag aus der Emanation heißt mitgeteilte oder induzierte Radioaktivität; er hat, je nachdem er besteht, ganz versch. Halbwertszeiten; auch sendet er zuerst nur Alphastrahlen, bald aber auch Betastrahlen (u. von diesen angeregte Gammastrahlen) aus, deren Intensität bis zu einem Maximum steigt u. dann wieder abnimmt.

Dies beweist, daß die mitgeteilte Radioaktivität ein Gemenge von Radioelementen ist, die folgenweise auseinander entstehen u. zugleich nebeneinander vorhanden sind, u. zwar nach der Dauer ihrer Umwandlung in versch. relativen Mengen; trotzdem diese Gemenge unwägbare sind, können die sie bildenden Radioelemente doch einzelnen nebeneinander erkannt werden.

In der Luft (namentlich von Kellern u. Höhlen) ist die Emanation des Radiums enthalten, die des Thoriums u. Protoaktiniums kommt wegen



ihrer kurzen Lebensdauer kaum in Betracht; in Quellen kommen alle drei Emanationen vor; reich daran sind die Quellen von Gastein, Baden-Baden, Ischia u. die Grubenwasser von Joachimstal. Aus der Halbwertzeit (S. 189) ist die Art der Emanation zu erkennen, denn dieselbe beträgt für Radium A 3 Minuten, für Thorium A 0,2 Sek., für Aktinium A 0,02 Sek.

Die Absätze u. Sinter von Quellen, z. B. Fangoschlamm, sind radioaktiv u. verdanken dies der aus Emanationen entstehenden induzierten Radioaktivität, d. h. neuen Radioelementen.

Der Selbsterfall der Emanation in feste Radioelemente u. Alphastrahlen erklärt die Natur dieser Strahlen: Alphastrahlen sind elektropos. Ionen, die an Stoffe, in die sie eindringen, zwei elektropos. Ladungen abgeben u. dann als Heliumatome auftreten.

Füllt man ein Glasrohr mit eingeschmolzenen Elektroden (Eudiometer) mit Emanation u. untersucht das Gas nach mehreren Tagen spektralanalytisch, indem man es durch den Induktionsfunken zum Glühen bringt, so findet man nicht mehr das Spektrum der Emanation, sondern ein neues Spektrum des gasförmigen, inaktiven Elements Helium; (dieses ist chem. indifferent u. daher nur durch sein Spektrum erkennbar); die abgeschiedene induzierte Radioaktivität haftet an den Wänden des Glasrohrs.

### 5. Atomgewichte u. Einreihung in das period. System.

Die Atomgewichtsbest. erfolgt bei langlebigen, bzw. in entspr. Menge darstellbaren Radioelementen wie bei anderen Elementen; außerdem lassen sich die Atomgew. berechnen, wenn man die Stellung derselben in ihrer Umwandlungsreihe u. das Atomgew. eines Elements dieser Reihe kennt.

Es zeigt sich nämlich, daß mit dem Abstoßen von Alphateilchen ( $\alpha$ -Strahlen) eine Abnahme des Atomgew. des entspr. Mutterelements um vier Einheiten verbunden ist; z. B. ergab sich für Radium das Atomgew. 226, für aus ihm durch Abstoßen von Alphateilchen entstehende Radiumemanation das Atomgew. 224; auch wurde andererseits das scheinbare Gew. eines Alphateilchen = 4 gefunden, so daß man annehmen muß, daß jedes Atom bei seinem Zerfall nur ein Alphateilchen, d. h. ein Helium-Atom abgibt.

Es muß also in jeder Umwandlungsreihe ein Radioelement, das einem solchen folgt, welches Alphateilchen aussendet, ein um vier Einheiten kleineres Atomgew. haben u. ein Radioelement, welches einem solchen folgt, das Beta-teilchen aussendet, dasselbe Atomgew. haben, wie das vorhergehende Mutterelement, da Abgabe von Betastrahlen (Elektronen) kein Stoffverlust ist (S. 39).

#### 1. Uranreihe (hängt über Uran Y mit d. Aktiniumreihe zusammen).

	Uran I	Uran X <sub>1</sub>	Uran X <sub>2</sub>	Uran II	Uran Y
Halbzeit.	Jahrtaus.	21 Tage	90 Sek.	Jahrtaus.	1 Tag
Strahlen	$\alpha$	$\beta$	$\beta, \gamma$	$\alpha$	$\beta$
Atomgew.	238	234	234	234	230
Ordn. Zahl	92	90	91	92	90
	Jonium	Radium	Rad. Eman.	Rad. A	Rad. B
Halbzeit	Jahrtaus.	1700 Jahre	4 Tage	3 Min.	30 Min.
Strahlen	$\alpha$	$\alpha, \beta$	$\alpha$	$\alpha$	$\beta, \gamma$
Atomgew.	230	226	222	218	214
Ordn. Zahl	90	88	86	84	82
	Rad. C	Rad. D	Rad. E	Rad. F	Rad. G.
Halbzeit	19 Min.	16 Jahre	5 Tage	136 Tage	(inakt. Endprod. = Uranblei)
Strahlen	$\alpha, \beta, \gamma$	$\beta, \gamma$	$\beta, \gamma$	$\alpha$	
Atomgew.	214	210	210	210	206
Ordn. Zahl	83	82	83	84	82



2. Aktiniumreihe (entsteht neben Jonium aus Uran Y).

	Protoakt.	Aktinium	Radioakt.	Akt. x	Akt. Eman.
Halbzeit	1000 Jahre	Jahrtaus.	20 Tage	11 Tage	4 Sek.
Strahlen	$\alpha$	keine	$\alpha, \beta, \gamma$	$\alpha$	$\alpha$
Atomgew.	230	226	226	222	218
Ord. Zahl	91	89	90	88	86
	Akt. A	Akt. B	Akt. C	Akt. D	Akt. E
Halbzeit	0,02 Sek.	36 Min.	2 Min.	4 Min.	(inakt. unbek.)
Strahlen	$\alpha$	$\beta, \gamma$	$\alpha, \beta$	$\beta$	Endprod.)
Atomgew.	214	210	210	206	206
Ord. Zahl	84	82	83	81	82

3. Thoriumreihe.

	Thor	Mesothor 1	Mesothor 2	Radiothor	Thor X	Thor Eman.
Halbzeit	Jahrtaus.	7 Jahre	6 Stund.	2 Jahre	4 Tage	55 Sek.
Strahlen	$\alpha$	keine	$\beta, \gamma$	$\alpha, \beta$	$\alpha$	$\alpha$
Atomgew.	232	228	228	228	224	220
Ord. Zahl	90	88	89	90	88	86
	Thor A	Thor B	Thor C	Thor C <sub>1</sub>	Thor C <sub>2</sub>	Thor D
Halbzeit	0,2 Sek.	11 Stund.	60 Min.	55 Sek.	3 Min.	(inakt. Endprod. = Thor)
Strahlen	$\alpha$	$\beta, \gamma$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	blei 208
Atomgew.	216	212	212	212	208	208
Ord. Zahl	84	82	83	83	81	82

Die Einreihung in das period. System wird ermöglicht durch das Verschiebungsgesetz von Fajans u. Soddy; Durch Abgabe von einem Alphateilchen (Heliumatom mit zwei elektropos. Ladungen) bildet sich ein neues Element, dessen Ordnungszahl (elekt. Kernladungszahl S. 39) dementspr. um zwei Einheiten gegen das Mutterelement vermindert u. daher gegen dieses in zweite Gruppe des period. Systems nach links verschoben ist, während bei Abgabe eines Betateilchens (eines neg. Elektrons) die elektropos. Ladung des Radioatoms, u. dementspr. die Ordnungszahl des betr. Elements, um eine Einheit zunehmen u. daher dasselbe in die nächste Gruppe des period. Systems nach rechts verschoben werden muß.

Reiht man nun die Radioelemente nach den so erhaltenen Ordnungszahlen in das period. System ein, so ergibt sich, daß auf eine schon mit einem anderen Element besetzte Ordnungszahl eine größere oder geringere Anzahl von Radioelementen, teils von gleichen, meist aber von versch. Atomgew. kommt, z. B.

Ordnungszahl 81.	Tl	Ac D	Th D	Ra C <sub>2</sub>				
		204,0	206,1	208,1	210,0			
"	82.	Ra G	Ac E	Pb	Th E	Ra D	Ac B	Th B
		206,0	206,1	207,2	208,1	210,0	210,1	212,1
"	83.	Bi	Ra E	Ac C	Th C	Ra C		
		208,0	210,0	210,1	212,1	214,0		
"	84.	Po = Ra F	Ac A	Th A	Ra A			
		210,0	214,1	216,1	218,0			

Elemente von gleichem oder versch. Atomgewicht, welche die gleiche Ordnungszahl, also gleiche Stellung im period. System haben, heißen isotope Elemente (isos gleich, topos Ort); dieselben haben gleiche chem. u. versch. radioakt. Eigensch. u. jede Gruppe von isotopen Elementen, nebst etwa zu derselben gehörigen anderen Elementen, heißt Plejade; alle Radioelemente bilden also nach vorstehender Tabelle acht Plejaden, denn Elemente u. Radioelemente d. Ordnungszahlen 85 u. 87 sind noch nicht bekannt.

Auch vom inakt. Element Blei sind drei Arten bekannt, die mit Ausnahme ihres Atomgew. sich in allen Eigensch. ganz gleich verhalten, nämlich gew. Blei (Atomgew. 207), Uranblei (= Ra G, Atomgew. 206) u. Thorblei (Th D, Atomgew. 208), was sich dadurch erklärt, daß letztere zwei Bleiarten durch Abspaltung von Alphateilchen aus zwei versch. Radioelementen als inakt. Endprodukte entstanden sind (s. Tabelle S. 191 u 192), u. gew. Blei ein Mischelement, d. h. ein aus beiden Isotopen (Atomgew. 208 + 206/2 = 207 gebildetes Element ist.