

III.

Allgemeine (physikalische) Chemie.

1. Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei der chemischen Vereinigung von Gasen. Molekulartheorie.

Wiederholung von § 45 und 46.

§ 67. a) Elektrolyse von wässriger Salzsäure; Auftreten gleicher Volumina Chlor und Wasserstoff. Vereinigung des elektrolytisch entwickelten Gasgemisches im Glasrohre durch Belichtung. Keine Verdichtung; 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor geben 2 Vol. Chlorwasserstoff. Erwärmen von Kalium im abgesperrten Volumen Salzsäure; 1 Vol. Salzsäure enthält $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas. 1 Vol. Salzsäure wiegt 18,25 Gtle., ab $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff = 0,5 Gtle., bleibt Rest 17,75 Gtle. Chlor = $\frac{1}{2}$ Volumen.

Analoge Volumverhältnisse bei der Bildung von Bromwasserstoff § 100, Sodwasserstoff § 101, Stickoxyd § 113, Kohlenoxyd § 128.

Was geschieht mit einem Ueberschuß an Wasserstoff oder Chlor? Vereinen sich zwei gasförmige Elemente zu gleichen Raunteilen, so ist das Produktvolum gleich der Summe der Volumina.

b) Eudiometrische Untersuchung von Gemengen von Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen. Beschreibung des Hofmannschen Apparates, um das Volumen des Wasserdampfes zu bestimmen. 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff verdichten sich zu 2 Vol. Wasserdampf. — Analoge Volumverhältnisse bei der Bildung von schwefliger Säure § 104, Schwefelwasserstoff § 108, Stickoxydul § 113, Stickstoffdioxyd § 111, Kohlenäure § 128, Chlormonoxyd § 99.

Vereinen sich zwei gasförmige Elemente im Raumverhältnis von 2 : 1, so ist das Produktvolum = $\frac{2}{3}$ der Summe der Volumina; 3 Vol. verdichten sich zu 2 Volumen.

c) Zerlegung von Ammoniakgas durch den Funkenstrom; 2 Vol. geben 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff. Kontrolle durch Verpuffen mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff. Berechnung des Volumengewichts des Ammoniakgases. — Indirekter Nachweis der volumetrischen Zusammensetzung des Ammoniaks durch die Chlorröhre: 3 Vol. Chlor mit überschüssigem Ammoniakliquor behandelt liefern 1 Vol. Stickstoff. Das Chlor wurde durch Aufnahme eines gleichen Volumens Wasserstoff in Salzsäure (Salmiak) übergeführt; es kommen also auf 1 Vol. Stickstoff 3 Vol. Wasserstoff.

Vereinigen sich zwei Gase im Verhältnis von 3:1, so ist das Produktvolumen $\frac{2}{4}$ von der Summe der Volumina; 4 Rtl. verdichten sich zu 2 Rtl.

d) 1 Vol. Grubengas (Methan) erfordert im Eudiometer 2 Vol. Sauerstoff und bildet (außer flüssigem Wasser) 1 Rtl. Kohlenäure. Da 1 Rtl. Kohlenäure 1 Rtl. Sauerstoff enthält, so wurde die Hälfte des Sauerstoffes zur Bildung von Wasser, die andere Hälfte zur Kohlenäurebildung gebraucht. 1 Vol. Grubengas erfordert also 1 Vol. Sauerstoff zur Wasserbildung und enthält daher 2 Vol. Wasserstoff = 2 Gtle. Da 1 Vol. Methan = 8 Gtlen., so enthält dasselbe 6 Gtle. Kohlenstoff = $\frac{1}{2}$ Vol. des hypothetischen Kohlengases. 2 Vol. Grubengas enthalten also 4 Vol. Wasserstoff auf 12 Gtle. = 1 Vol. Kohlengas.

Analoge Zusammensetzung des Siliciumchlorides § 133.

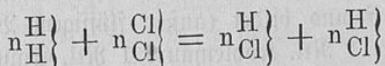
Vereinigen sich zwei gasförmige Elemente im Verhältnis von 4:1, so beträgt das Volumen $\frac{2}{5}$ der Summe der Volumina; 5 Rtl. verdichten sich zu 2 Rtl.

§ 68. e) Zerlegung von Phosphorwasserstoff durch Kupfer bei Glühhitze in Phosphorkupfer und Wasserstoff; das Vol. wird das $\frac{3}{2}$ fache. Die Gewichtsanalyse liefert 31 Gtle. Phosphor auf 3 Gtle. Wasserstoff. 1 Vol. Phosphorwasserstoff enthält $\frac{3}{2}$ Vol. Wasserstoff = 1,5 Gtle., also $\frac{3}{2} = 15,5$ Gtle. Phosphordampf. Da das Volumengewicht desselben 62 ist, so repräsentieren 15,5 Gtle. $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf. Es enthält also 1 Vol. Phosphorwasserstoff (17 Gtle.) $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphorgas und $\frac{3}{2}$ Vol. Wasserstoff, oder 4 Vol. enthalten 1 Vol. Phosphorgas und 6 Vol. Wasserstoff. Dasselbe gilt für den Arsenwasserstoff, § 129. — Das Volumengewicht des Phosphorchlorürs ist 68,75; die Gewichtsanalyse liefert 22,5 Gtle. Phosphor auf 77,5 Chlor, also in

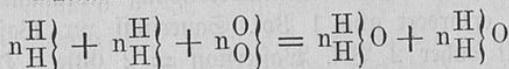
1 Vol. = 68,75 Gtle. 15,5 Gtle. = $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf und 53,25 = $\frac{3}{2}$ · 35,5 Gtle. = $\frac{3}{2}$ Vol. Chlor, ganz analog dem Phosphorwasserstoff. — Es vereinigen sich also 6 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Phosphor- oder Arsen gas zu 4 Vol. Phosphorwasserstoff bzw. Arsenwasserstoff.

Drückt man also die Volumverhältnisse in kleinsten ganzen Zahlen aus, so ist das Produktvolumen 2, bei Phosphor und Arsen 4.

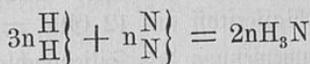
§ 69. Hypothese Avogadro's (1811): Gleiche Raumteile aller Gase, einfacher wie zusammengesetzter, enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen; das Molekül der gasförmigen Elemente ist die chemische Verbindung von zwei, bei Phosphor und Arsen von vier (gleichartigen) Atomen.



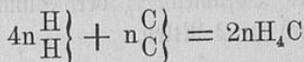
1 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Chlor 2 Vol. Salzsäure
n Moleküle n Moleküle 2n Moleküle



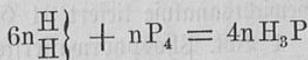
2 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wassergas
2n Moleküle n Moleküle 2n Moleküle



3 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Stickstoff 2 Vol. Ammoniak
3n Moleküle n Moleküle 2n Moleküle



4 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Kohlenstoff 2 Vol. Methan
4n Moleküle n Moleküle 2n Moleküle



6 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Phosphorgas 4 Vol. Phosphorwasserstoff
6n Moleküle n Moleküle (P₄) 4n Moleküle

Auffassung aller chemischen Prozesse, auch der Additionsprozesse und der einfachen Substitutionsprozesse, als einer Wechselzerlegung gegebener Moleküle. Atomistische und Molekulargleichungen, cf. § 46 und § 166.

§ 70. Die Annahme einer gleichen Anzahl kleinster Teilchen in gleichen Raumteilen aller Gase aus physikalischen Überlegungen

entsprungen (Gay-Lüssac-Mariottesches Gesetz). Demnach müssen sich die Gewichte der kleinsten Teilchen wie die Volumgewichte der Gase verhalten. Diese sind, wenn das Gewicht eines Raunteiles Wasserstoff = 1 gesetzt wird, für Sauerstoff 16, Chlor 35,5, Brom 80, Stickstoff 14, Wassergas 9, Stickoxyd 15, Kohlenoxyd 14. Dieselben Zahlen repräsentieren demnach die relativen Gewichte der kleinsten Massenteilchen der betr. Gase, wenn das Gewicht des Massenteilchens Wasserstoff = 1 gesetzt wird. — Notwendige Annahme einer weiteren (chemischen) Teilbarkeit der (physikalisch) kleinsten Teilchen auch der Elemente, nachgewiesen aus den Volumverhältnissen der Salzsäure und des Wassers. Das Stickoxyd und Daltons Einwürfe. Eigentliches Verdienst Avogadros in der Unterscheidung der *molécules constituantes* (Moleküle) und *molécules élémentaires* (Atome). Da das Molekül Wasserstoff demnach (mindestens) als $H_2 = 2$ anzusehen ist, so sind die auf Wasserstoff = 1 bezogenen Gasvolumgewichte zu verdoppeln, um die Molekulargewichte zu erhalten. Für die gasförmigen Elemente sind die Volumgewichte also gleich dem Atomgewicht. H_2 , O_2 , NO , HCl , H_2O , H_3N , CO_2 repräsentieren unter vergleichbaren Verhältnissen die Gewichte gleicher Volumina dieser Gase. Vollständige Bedeutung der Formeln H_2O , H_3N , CO_2 u. und der entsprechenden Molekulargleichungen wie $C_2 + 2O_2 = 2CO_2$.

Kontrolle der schwierig zu bestimmenden Dampfdichten durch Rechnung; „theoretische“ (berechnete) und „gefundene“ Dampfdichte. Kleine Abweichungen unvermeidlich wegen des Idealcharakters des Gay-Lüssac-Mariotteschen Gesetzes. Größere Abweichungen siehe Dissoziation, ferner Schwefel, Zink, Quecksilber.

Das Volumgewicht der atmosphärischen Luft auf $H = 1$ bezogen ist $1 : 0,06926 = 14,436$; das Doppelte hiervon 28,872 ist zwar nicht das Molekulargewicht der Luft, da dieselbe ein Gemenge ist, sondern das Durchschnittsgewicht von $\frac{1}{5}$ Molekül Stickstoff und $\frac{1}{5}$ Molekül Sauerstoff. Ist s das auf Luft = 1 bezogene Volumgewicht eines Gases (Dampfes), so ist $28,872 \cdot s$ das Molekulargewicht und umgekehrt. Gebrauch des Avogadro'schen Gesetzes zur Ermittlung des Molekulargewichtes. Anwendbarkeit sehr beschränkt, weshalb? — Unzulässigkeit der atomistisch-graphischen Gleichungen; unbewiesene und überflüssige Annahme, daß das Molekül den doppelten Raum eines Atoms (H) einnehme.

2. Abhängigkeit der chemischen Verwandtschaft von physikalischen Bedingungen.

§ 71. Status nascendi. — Schwierige und nur partielle Vereinigung von Schwefelgas und Wasserstoff. Reduktion von Schwefelsilber oder Schwefelantimon durch Wasserstoff. Schwefel-eisen und verdünnte Säuren. Darstellung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure. Bildung und Nachweis von Ammonium-nitrat beim Auflösen von Zink in Salpetersäure. Einwirkung naszierenden und fertigen Wasserstoffs auf Chromsäure. Bunsensche und Grove'sche Batterie. Einwirkung des naszierenden Sauerstoffs auf kupferne oder bleierne Anoden. Akkumulatoren. Indifferenz des Stickstoffs.

Die Moleküle der Elemente z. T. sehr feste Verbindungen der gleichen Elementaratome. Bei jeder Reaktion zwischen zwei Molekülen muß der Zusammenhang derselben erst zerrissen werden; momentane Isolierung der Atome im status nascendi. Lockerung der Bindung der Atome durch Wärmezufuhr.

§ 72. Innige Berührung und Aggregatzustand. Löslichkeitsverhältnisse. — Fein zerteiltes Antimon und große Stücke desselben in Chlor. Wirkung der Affinität nur in unmittelbarer Nähe. Indifferenz der wasserfreien resp. unlöslichen Säuren und Basen gegen Pflanzenfarbstoffe. Brausepulver; corpora non agunt nisi fluida? Zersetzung von kohlensaurem Kali selbst durch verdünnte Essigsäure. Zersetzung von kohlensaurem Natron, Kochsalz und Glaubersalz durch Kieselsäure und Bor säure in der Glüh-hitze. Zersetzung von Salpeter durch Schwefelsäure; Zersetzung eines trocknen Gemenges von Salmiak und kohlensaurem Kalk. Einfluß der Flüchtigkeit.

Zersetzung von Wasserglas und Borax durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, durch Kohlen säure. Zersetzung einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali durch Kohlen säure. Zersetzung von Chlorkaliumlösung durch kohlen saures Ammon. Zersetzung von Glaubersalz durch salpetersauren Baryt, von Höllenstein durch Kochsalz. Einfluß der Unlöslichkeit.

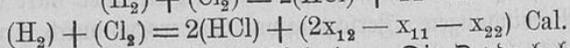
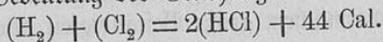
Zwei Salzlösungen zersetzen sich stets zu Gunsten der Bildung eines unlöslichen Salzes (Berthollet).

§ 73. Auflösen von Chlorkalium in einer siedenden Auflösung von Natronsalpeter und Abdampfen der kochenden Lösung.

Fabrikmäßige Darstellung des Kalijalpeters; Chilealpeter und Staßfurter Salze. Kohlenaurer Baryt und konzentrierte und verdünnte Salpetersäure. Ammoniakjodaproveß § 137. Einfluß der Schwerlöslichkeit.

§ 74. Wärme und Affinität; Thermochemisches. — Wiederholung der grundlegenden Sätze über mechanische Kraft und Arbeit. Schwerkraft und allgemeine Massenanziehung; stabiles, labiles, indifferentes Gleichgewicht. Stoß. Auffassung der relativen Lage (Distanz) zweier Massenteilchen als eines speziellen Kraftverhältnisses (Fallkraft, Kraftdistanz, Energie der Lage; gespannte Feder). Das mechanische Wärmeäquivalent. Positive und negative Arbeit und zugehörige Wärmeerscheinungen. Prinzip der Erhaltung der Kraft.

§ 75. Da die Vereinigung von Atomen zu Molekülen als die Folge der chemischen Anziehung (Affinität) der einzelnen Atome aufgefaßt wird, so ist die Neubildung eines einzelnen Moleküles aus seinen Atomen notwendig mit dem Freiwerden von Wärme verbunden; die Trennung der Atome eines Moleküles (entgegen der chemischen Anziehung) ist von Wärmeabsorption begleitet. Jede chemische Reaktion (Wechselzerlegung gegebener Moleküle) begreift also zwei Prozesse 1) Trennung der Atome der ursprünglichen Moleküle (Wärmeabsorption), 2) Vereinigung der Atome zu neuen Molekülen (Wärmeentwicklung). Bei der Bildung von Salzsäure wird Wärme frei; es überwiegt die Wärmeentwicklung bei der Bildung der HCl Moleküle. HCl festeres Molekül als H_2 und Cl_2 . Bedeutung der Gleichungen



73 g Salzsäure liefern 44 Großkalorien. Die Oxyde haben meist eine geringere Bildungswärme als die Chloride; festerer Bau des Sauerstoffmoleküles gegenüber dem Chlormolekül. Dagegen $2(HCl) = 44 \text{ Cal.}$, $(H_2O) = 58,2 \text{ Cal.}$ Dissoziation des Chlormoleküles in hoher Temperatur. Trotzdem ist O negativ gegen Cl. — Cyothermische (direkte) Prozesse; Verlust an chemischer Energie; abgelaufene Feder; Herstellung des stabilen Gleichgewichts. Analogie der Wärmetönung bei der Veränderung des Aggregatzustandes. Die sog. Additionsprozesse meist cyothermisch; die freiwerdende Wärmemenge (Lichtentwicklung) oft sehr bedeutend, bis zur Weißglut des neugebildeten Körpers. Oxydationsprozesse (Wasserbildung).

Analogie der komplizierteren Fälle; Hydratisierung des gebrannten Kalkes und des Schwefeltrioxydes; Kalium und Wasser; Aufnahme des Krystallwassers. Die exothermischen Prozesse nächst den Sonnenstrahlen allgemeinste Wärme- und Kraftquelle. Heizung. Die intramolekularen Oxydationen bei der tierischen Atmung. Alkoholgärung.

§ 76. Manche exothermischen Prozesse erfolgen bei gewöhnlicher Temperatur (Jodquecksilber, Chlorantimon); die meisten müssen durch eine begrenzte Zufuhr von Wärme (Licht oder sonst Arbeit) zu einem Teil des Gemisches eingeleitet werden; der Prozeß geht dann von selbst zu Ende. Die ersten Portionen der freiverdenden Wärme müssen groß genug sein, um die Nachbartheilchen über die labile Gleichgewichtslage hinauszuführen. Chlorknallgas und direktes Sonnenlicht; Synthese des Schwefeleisens; Brennen von großen und kleinen Schwefelstücken; Feuerbrand und Wind; Wirkung des diffusen Tageslichtes auf Chlorknallgas und Aufbewahrung von Chlorwasser; Rasenbleiche. Entzündungstemperatur und Bildungswärme. — Da die anfängliche Erwärmung die Atome nur in die labile Gleichgewichtslage bringt (auslösend wirkt), ohne an der Reaktion selbst teilzunehmen, so sind die exothermischen Prozesse durch Abkühlung in der Regel nicht rückgängig zu machen.

§ 77. Zur Zerstörung der exothermischen Verbindungen müssen die bei der Bildung verloren gegangenen Kalorien als solche oder durch Arbeitsleistung fremder Kraftquellen wieder hinzugefügt werden: endothermische Zersetzen. Leichte Zersetzbarkeit von schwach exothermischen, große Beständigkeit aller stark exothermischen Verbindungen. Zerlegung von Silberoxyd durch Erwärmen und Belichtung. Bildung und Zerlegung von Quecksilberoxyd durch Erwärmen, geringer Unterschied der Temperaturen. Zerlegung von Ammoniakgas durch den Funkenstrom, Zerlegung von Quecksilberoxydul und Chlor Silber durch das Licht; Photographie, besondere Wirksamkeit der violetten und ultravioletten Strahlen. Elektrolytische Zersetzung exothermischer Verbindungen. Zerlegung der Hydrate.

Daß die Zersetzung vieler exothermischer Verbindungen (der Elemente) allein durch die Wärmezufuhr, also entgegengesetzt dem Wirken der chemischen Kräfte bewirkt wird, folgt daraus, daß diese Prozesse durch Abkühlung rückgängig gemacht werden können.

Dissoziation; Unvollständigkeit derselben; Anfangs- und Endtemperatur. Dissoziation des Wasserdampfes in heftiger Weißglut, des kohlenfauren Kalkes, der wasserhaltigen Krystalle. Dissoziation des Salmiak in Ammoniak und Salzsäure, Vereinigung beim Wiedererkalten. Das Volumgewicht des „Salmiakdampfes“ ist zu 13,375 beobachtet, die Formel H_4NCl liefert dagegen das Molekulargewicht 53,5 und das Volumgewicht 26,75 also das Doppelte des beobachteten Wertes. Die Annahme der Dissoziation erklärt die Zahlen, da der Zerfall $H_4NCl = H_2N + HCl$ eine Verdoppelung des Volumens bedeutet. Verzinnen der kupfernen Lötfolben. Zersetzung des Sodadampfes in hoher Temperatur: $J_2 = J + J$; Berechnung des Zersetzungsgrades aus der beobachteten abnormen „Dampfdichte“. Dissoziation von Kupfervitriol und des kohlenfauren Kalkes im geschlossenen Raum; Dissoziationsspannung Analogie mit dem Verhalten der gesättigten Dämpfe. Vgl. Natriumwasserstoff. Bildung des Chlorhydrates beim Abkühlen von Chlorwasser. — Wahrscheinliche Dissoziation auch der beständigsten (höchst exothermischen) Verbindungen durch genügend starke Wärmezufuhr. Die Spektralanalyse und Beschaffenheit der Sonnen- und Fixsternatmosphäre. Nicht alle endothermischen Zersetzungen sind durch Abkühlen rückgängig zu machen wegen des gleichzeitigen Wechsels der Wertigkeit. Erhitzen von SO_3 oder $KClO_3$ und Abkühlen von SO_2 und KCl in überschüssigem Sauerstoff.

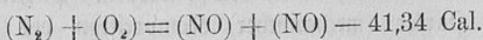
§ 78. Auch die sog. Kontakt- oder katalytischen Wirkungen poröser Körper und gewisser Metalle beruhen auf der Wärme, welche bei der Verdichtung der Gase frei wird, wodurch die Elemente bis zur Verbindungstemperatur erhitzt werden. Partielle Wasserbildung bei starker (mechanischer) Kompression des Knallgases. Absorptionsvermögen der feinzerteilten Kohle für Gase (Wasserdampf) und riechende Stoffe bis zur Selbstentzündung der Kohle. Gebrauch der gepulverten Kohle als Antiseptikum; energische und geruchlose Verwesung von Kadavern, die mit Kohlenpulver bestreut wurden; starke Bildung von Nitraten. Ozonbildung? Leiten von Wasserstoff über mit Chlor gesättigte Holzkohle; reichliche Salzsäurebildung auch bei Abschluß des Lichtes. Es wird um so mehr Gas verdichtet, je leichter dasselbe kondensierbar ist; vielleicht Cagniardscher Übergangszustand. Gasverdichtung des Platins, namentlich im feinverteilten Zustande (Platinschwamm und Platin-

mohr). Nachweis der Gaschicht durch die Wage. Entzündung von Knallgas; Kohle und zerstoßenes Glas von viel schwächerer Wirkung; vgl. § 171.

§ 79. Der Übergang aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen vielfach mit Verdichtung verbunden; deshalb Wärmeentwicklung auch ohne Änderung des Aggregatzustandes. Kohlenstoff, Schwefel, Bor, Silicium, Chromoxyd; die krystallisierten Körper eben deshalb schwerer verbindbar. Kombinierte Wirkung bei der Krystallisation des amorphen Arseniks aus salzsaurer Lösung. Stark exothermischer Übergang der gelben rhombischen Krystalle von Quecksilberjodid in die roten quadratischen Krystalle unter ruckweisen Bewegungen; die geringste lokale Erschütterung genügt, um den Prozeß einzuleiten. Umkehrung des Prozesses durch Wärmezufuhr. Ähnliche Verhältnisse des Schwefels. Einwirkung sog. indifferenten Gasströme auf amorphe Substanzen bei hinreichender Erwärmung. Manganoxydul und Wasserstoff mit wenig Salzsäure; amorphes Eisenoxyd und Chlorwasserstoffgas. Wahrscheinlich reziproke Reaktionen im Gleichgewicht.

Auch Elektrizität, Stoß und Reibung können als Wärmeproduzenten (vielleicht auch direkt) die zur Einleitung einer exothermischen Reaktion nötige Arbeit liefern. Entzündung von Knallgas durch den elektrischen Funken; elektrische Pistole. Streichzündhölzchen. Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber.

§ 80. Manche Verbindungen erfolgen unter Wärmeabsorption (negative Bildungswärme, Energiezufuhr), z. B. Stickoxyd; der Vorgang kann deshalb unmöglich in der bloßen Vereinigung einzelner Stickstoff- und Sauerstoffatome bestehen. In der That ist der Vorgang



Die Wärmeabsorption zur Trennung der O- und N-Atome von einander überwiegt hier die Wärmeentwicklung bei der Bildung der NO-Moleküle. Aus der Gleichung $(N_2, O_2) = -41,34 \text{ Cal.}$ folgt, daß die Bildungswärme der N_2 -Moleküle plus der Bildungswärme der O_2 -Moleküle jedenfalls viel größer ist als 41,34 Cal. Namentlich ist die Bindung der N-Atome im Moleküle N_2 eine sehr feste, daher das träge Verhalten des gew. Stickstoffes. Die endothermischen (indirekten) Verbindungen bedürfen zu ihrer Entstehung der ununterbrochenen Zufuhr fremder Energie, setzen sich also nicht von selbst fort. Bildung von Ozon und rotem Phosphor.

§ 81. Parallelismus der endothermischen Verbindungen mit einer gespannten Feder oder einem gehobenen Gewicht. Labile Gleichgewichtslage und Energiegehalt. Für die Zerlegung endothermischer Verbindungen gilt dasselbe wie von der Entstehung exothermischer Verbindungen; es sind stark exothermische (direkte) Vorgänge (Freiwerden von Energie), die einmal lokal eingeleitet von selbst zu Ende kommen. Explosionen. — Zerlegung von Stickstoff $(\text{N}_2) + (\text{N}_2) = (\text{N}_2) + 3(\text{J}_2) + q \text{ Cal.}$ unter starker Licht- und Wärmeentwicklung. Chlorstickstoff. Explosion des Dynamits durch den starken Luftdruck eines explodierenden Zündhütchens. Explosion von rotem Phosphor (oder Schwefel) mit chlorsaurem Kali durch Stoß. Schwedische Zündhölzchen.

Knallquecksilber, Schießbaumwolle, Schießpulver. — Herstellung des stabilen Gleichgewichts.

In Wahrheit kollidieren bei jeder chemischen Reaktion (Wechselzerlegung) endothermische und exothermische Prozesse; für die Benennung ist der Erfolg der Gesamtreaktion maßgebend.

§ 82. Häufige Kollision von physikalischen Vorgängen wie Änderungen des Aggregatzustandes, des Druckes, der Temperatur zc. mit den thermochemischen Vorgängen im engeren Sinne. Explosion von Knallgas. Die bei einem chemischen Prozeß beobachtete Wärmeentbindung (Absorption) ist also das Äquivalent der algebraischen Summe aller dabei geleisteten (physikalischen und chemischen) Arbeiten.

Da die Arbeitsleistung von Zentralkräften nur abhängig ist vom Anfangs- und Endzustand des Systems, so ist auch die äquivalente Wärmeentwicklung (Absorption) nur vom Anfangs- und Endzustand, aber nicht von der Art und Folge der Zwischenzustände abhängig. Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlenäure. Gleichgültigkeit der Zeit.

Erhöhung und Erschöpfung der chemischen Energie. Diskussion der Gleichung $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + q \text{ Cal.}$ Energieverlust bei diesem Prozesse. Bildung von Kohlenwasserstoffen zc. im Chlorophyllapparate der Pflanzen durch Belichtung; Verbrennung derselben im Tierkörper. Sonnenlicht und Arbeitsfähigkeit des tierischen Körpers.

Ein chemischer Prozeß (ohne Zufuhr fremder Arbeit) nur möglich, wenn bei demselben Wärme entbunden werden kann z. B. $(\text{ZnO}) + 2(\text{HCl gasf.}) = (\text{ZnCl}_2) + (\text{H}_2\text{O gasf.}) + (97,2 + 58,2 - 86,4 - 2,22) \text{ Cal.}$ Wichtigkeit der thermochemischen Daten.

Die Lebhaftigkeit der Prozesse ist der Zahl der beobachteten Kalorien nicht proportional (Differenznatur dieser Zahlen), wie überhaupt die Wärmeercheinungen allein zur Erklärung nicht ausreichen (§ 77).

§ 83. Gesetz von Dulong und Petit (1819). Die Atomgewichte der Elemente verhalten sich umgekehrt wie die spezifischen Wärmen derselben im starren Zustande; das Produkt beider daher eine konstante Zahl (ca. 6). Große Schwierigkeit einer genauen Bestimmung der spezifischen Wärme. Sonstige Fehlerquellen. Gleiche Atomwärme der Elemente. Wichtigkeit wegen der Bestimmung sonst unzugänglicher Atomgewichte (K, Na, Ag). Halbierung der älteren (Berzelius'schen) Atomgewichte dieser Körper. Ausnahmefälle des Phosphors, Kohlenstoffs, Bors, Siliciums. Versagen des Gesetzes bei Stickstoff, Fluor, Sauerstoff und Wasserstoff. Molekularwärme einer Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen.

3. Krystallographisches.

§ 84. 1. Reguläres System. Drei gleiche und gleichwertige zu einander rechtwinklige Axen. — Vollflächner: das Oktaeder, der Würfel, das Rhombendodekaeder; die Tetraakisheptaeder, die Triakisoktaeder, die Ikositetraeder, die Hexakisoktaeder. Die Pentagondodekaeder und das Tetraeder; parallelsflächige und geneigtflächige Hemiedrieen. Tetartoedrie. Ableitung der Naumann'schen Symbole. Kombinationen; Beispiele aus dem Elementarkursus. 9 Symmetrieebenen.

2. Tetragonales (quadratisches) System. Drei aufeinander rechtwinklige Axen, von denen zwei gleich und gleichwertig sind. Hauptaxe und Nebenaxen. Vollflächner: Tetragonale Pyramiden erster und zweiter Art; ditetragonale Pyramiden. Ableitung der Prismen und des basischen Flächenpaares (Pinafoid). Hemiedrieen: die tetragonalen Sphenoide und die Pyramiden der dritten Art. Symbole und Kombinationen; 5 Symmetrieebenen.

3. Hexagonales System. Drei gleiche Axen in einer Ebene unter Winkeln von 60° ; die vierte ungleiche rechtwinklig zu ihnen. Hauptaxe und Nebenaxen. Vollflächner: hexagonale Pyramiden erster und zweiter Art; dihexagonale Pyramiden; zugehörige Prismen und basisches Flächenpaar. Rhomboedrische Formen.

Rhomboceder und Scalenceder. Rhomboceder und Würfel. Tetartoceder des Quarzes. Symbole und Combinationen. 7 Symmetrieebenen.

4. Rhombisches System; drei ungleiche Axen schneiden sich unter rechten Winkeln. Willkürliche Wahl der Hauptaxe. Protopyramiden; Makro- und Brachypyramiden; Prismen, Makro- und Brachydoma; die drei Pinakoide. Symbole und Combinationen. 3 Symmetrieebenen.

5. Monoklines System. Drei ungleiche Axen, zwei unter schiefen Winkeln, die dritte rechtwinklig zur Ebene der ersten. Vertikalaxe, Ortho- und Klinodiagonale. Zerfallen der Grundform in zwei unabhängige Halbpyramiden; basisches Flächenpaar und Vertikalprisma. Orthopyramiden und zugehörige Hemidomen. Klinopyramiden und Klinodoma. Die drei Pinakoide. Symbole und Combinationen. 1 Symmetrieebene.

6. Triklines System. Drei ungleiche Axen schneiden sich unter schiefen Winkeln. Viertelpyramiden. Ableitung einiger Flächenpaare und Combinationen. Keine Symmetrieebene.

§ 85. Beständigkeit der Kantenvinkel; isotrope und heterotrope Krystalle; optische Charakteristik der Krystallsysteme. Hemimorphismus und polare Thermoelktrizität von Turmalin und Kieselzinkerz; Borazit mit 8 Polen (Würfelecken), Quarz mit 6 Polen (Enden der Nebenaxen). Wahrscheinlich alle Krystalle pyroelektrisch.

Dimorphismus des Schwefels (rhombisches und monoklines S.), des Jodquecksilbers (quadratische und rhombische Krystalle), des kohlenfauren Kalkes als rhombocedrischer Kalkspat und rhombischer Aragonit. Trimorphismus der Kieselsäure (hexagonal-tetartocedrisch als Quarz, triklin als Tridymit, rhombisch als kosmischer Asmanit. Oktaedrischer und kubischer Mann.

§ 86. Isomorphismus. — Zusammensetzung des Kalithionerdealauns $K_2O, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24H_2O$ oder $\frac{I}{Al} \left\{ (SO_4)_2 + 12H_2O \right.$ oder $\frac{I}{Al} \left\{ \frac{KO}{AlO_3} \right\}^{VI} (SO_2)_2 + 12H_2O$. Analoge Zusammensetzung

von Ammoniumalaun, Eisen-, Chrom- und Manganalun. Gleiche Krystallform und große Ähnlichkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften (Spaltbarkeit). Fähigkeit der Lösungen isomorpher

Körper in beliebigen Verhältnissen zu homogenen Körpern zusammenzukrystallisieren; Unmöglichkeit der Trennung durch Umkrystallisieren. Weiterwachsen eines Thonerdealaunkrystalles in Chromalaunlösung und umgekehrt. Gegenseitige Vertretung isomorpher Substanzen ohne Änderung der Krystallform; Bedeutung von $(Ca, Mg) CO_3$.

Weitere Beispiele sind die schwefelsauren, Chromsauren und manganfauren Salze; Kalkpat und kohlensaure Magnesia (Dolomite); Aragonit und kohlenaurer Baryt und Strontian; viele Kalium- und Ammoniumsalze; die sog. Granate. Die Ursache des Isomorphismus ist die gleichartige atomistische Konstitution der Verbindungen (Mitscherlich); Wichtigkeit für die Bestimmung des Atomgewichtes und der Wertigkeit mancher nicht flüchtiger Elemente. Häufig zeigen analog zusammengesetzte Substanzen, ohne isomorph zu sein, sehr ähnliche Krystallgestalten von nahezu gleichen Grunddimensionen. Aragonit und Kalisalpeter, Kalkpat und Natronsalpeter, Augit und Borax. Oft nähern sich die Formen aus verschiedenen Krystallsystemen. Orthoklas und der trikline Albit. Sodsaures Kali bildet reguläre Oktaeder, Kante $109^\circ 28'$; das Ammonsalz tetragonale Pyramiden, Kante $109^\circ 7'$, Randkante $110^\circ 12'$. Der reguläre Analcim und der quadratische Leuzit. Das Isositetraeder 202 früher geradezu als Leuzitoeder bezeichnet.

4. Elektrochemisches.

§ 87. Mitteilung über die Zersetzung von Azbaryt (gelöschtem Kalk, Azkali, Aznatron) durch den galvanischen Strom. Elektrolyse des geschmolzenen Bleioxydes und des Chlorlithiums. Bei der Elektrolyse der flüssigen schwefligen Säure ist der Sauerstoff negativ, der Schwefel positiv, bei der Elektrolyse von Schwefelkalium und Schwefelsilber ist der Schwefel der elektronegative Bestandteil. Chlor gegen Wasserstoff und Metalle negativ. Verhalten von Jodkalium und Bromjod. Sauerstoff stets negativ. — Unlöslichkeit des chemisch reinen (galvanoplastisch hergestellten) Zinks in verdünnter Schwefelsäure; Wirkung der Amalgamation. Rapide Wasserstoffentwicklung des käuflichen, kohlehaltigen Zinks. Wirkung des Platinchlorids. — Ausfällung eines Metalles aus seiner Salzlösung durch ein zweites. Metallbäume. Die gewöhnliche Wasserstoffentwicklung und die Reduktion der Metallsalze durch Metalle sind also elektrolytische Prozesse. — Ausfällung

von Ag durch Cu, Verhalten von Ag zu einer Lösung von CuCl_2 . Ausfällung von Cu aus Kupfervitriol durch Fe; dagegen Ausfällung von Eisenhydroxyd aus oxydiertem „Ablervitriol“ durch Kupferhydroxyd. Verzinnen von Messing oder Kupfer durch Kochen mit Zinn und Weinsteinlösung $\left. \begin{array}{l} \text{KO} \\ \text{HO} \end{array} \right\} \text{T}$ (Weißsud).

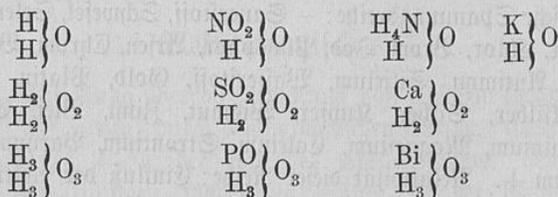
Auffallend geringe Affinität des vollkommen trocknen (d. h. wasser- gasfreien) Sauerstoffs (Phosphordestillation). Schwierige Verpuffung des vollkommen trocknen Knallgases; gleiches Verhalten des Chlorknallgases. Gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Sauerstoff auf viele Metalle (Kupfer, Eisen, Zink, Blei) und Sulfide (CuS , FeS). Einfluß der Kohlensäure. Verzinkung (Galvanisierung) des Eisens.

Verhalten des Rauches von brennendem Kalium und Phosphor (auch einer Lichtflamme) zwischen den Konduktoren einer Influenzmaschine. Charakter der Oxyde der mehrwertigen Metalle: MnO starke Basis (positiv), Mn_2O_3 schwache Basis, Mn_3O_4 salzartige Verbindung, MnO_2 indifferent, MnO_3 und Mn_2O_7 Säureanhydride (negativ). Vgl. Chrom und Eisen. — Amphotere Rolle mancher Oxydhydrate $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{AlO}(\text{OH})$.

§ 88. Elektrochemische Theorie von Berzelius. Elektrochemische Spannungsreihe: — Sauerstoff, Schwefel, Selen, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Arsen, Chrom, Bor, Kohlenstoff, Antimon, Silicium, Wasserstoff, Gold, Platin, Palladium, Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismut, Zinn, Blei, Eisen, Zink, Aluminium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Natrium, Kalium +. Relativität dieser Reihe; Einfluß der elektrochemischen Vorstellungen auf Nomenklatur und Schreibart der Verbindungen. Natriumchlorid oder Chlornatrium, Chloroxyd und nicht Sauerstoffchlorid, Selenulfid und nicht Schwefelselenid; Cl_2O , HCl , H_3N , Na_2H zc. Notwendige Amendierung der ursprünglichen elektrochemischen Theorie wegen der Molekulartheorie.

§ 89. Ergänzendes zur Wertigkeitslehre. Der elektropositive Wasserstoff als Maßstab der Wertigkeit in HF , HCl , HBr , HJ , H_2O , H_2S , H_3N , H_3P , H_3As , H_3Sb , H_4C , H_4Si ; die mit Wasserstoff verbundenen Elemente fungieren hier sämtlich als elektro- negative Bestandteile. Von Singularitäten wie HP_2 wird abgesehen und dem + Wasserstoff die geringste Sättigungskapazität

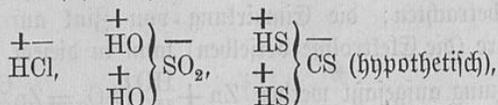
zugehrieben. Daneben fungiert noch der elektronegative Sauerstoff als Maßelement und wird (H_2O) als konstant zweiwertig vorausgesetzt; die Wertigkeit der elektropositiven Bestandteile erscheint dann ziemlich wechselnd: $\overset{\text{I}}{\text{Cl}_2\text{O}}$, $\overset{\text{III}}{\text{Cl}_2\text{O}_3}$, $\overset{\text{IV}}{\text{ClO}_2}$; $\overset{\text{IV}}{\text{SO}_2}$, $\overset{\text{VI}}{\text{SO}_3}$; $\overset{\text{I}}{\text{N}_2\text{O}}$, $\overset{\text{II}}{\text{NO}}$, $\overset{\text{III}}{\text{N}_2\text{O}_3}$, $\overset{\text{IV}}{\text{NO}_2}$, $\overset{\text{V}}{\text{N}_2\text{O}_5}$; $\overset{\text{II}}{\text{CO}}$, $\overset{\text{IV}}{\text{CO}_2}$. Sog. gesättigte Verbindungen und maximale Valenz. $\overset{\text{II}}{\text{CO}}$ und $\overset{\text{IV}}{\text{CO}} \cdot \text{O}$, $\overset{\text{IV}}{\text{CO}} \cdot \text{Cl}_2$; $\overset{\text{IV}}{\text{SO}_2}$ und $\overset{\text{VI}}{\text{SO}_2} \cdot \text{O}$, $\overset{\text{VI}}{\text{SO}_2} \cdot \text{Cl}_2$. Exothermische (direkte) Aufnahme der elektronegativen Radikale O und Cl; dagegen sind $(\text{CH}_3 = \text{Methyl}) \overset{\text{H}}{\text{H}} \left\{ \overset{\text{I}}{\text{CO}}, \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} \right\} \text{CO}$ und $\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} \left\{ \overset{\text{IV}}{\text{SO}_2} \right.$ endothermische Verbindungen und nicht durch Synthese darstellbar. — Unterschied der Radikale $\overset{\text{IV}}{(\text{CO})}$ "Carbonyl" und $\overset{\text{VI}}{(\text{SO}_2)}$ "Sulfuryl" und der Moleküle $\overset{\text{II}}{\text{CO}}$ Kohlenoxyd und $\overset{\text{IV}}{\text{SO}_2}$ schweflige Säure. Äquivalenz der Atome in verschiedener Anzahl. — Nach der rein typischen (und strukturchemischen) Auffassung verschwindet der spezifische Charakter der Verbindungen (Säuren und Basen) wie der Elemente (Radikale) vollkommen, z. B.



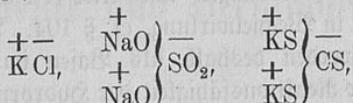
Zudifferenter Körper. Starke Säuren. Starke Basen.

§ 90. Kurze Geschichte des Säurebegriffs. Physiologischer Ursprung des Namens. Auffassung Lavoisiers und Ursprung des Namens Sauerstoff; das hypothetische Element Murium. Entdeckung des Jodes und Anerkennung des Chlors als eines Elementes. Haloidsalze; dualistische Auffassung der Sauerstoffsalze; anhydriische Auffassung der Basen und Säuren. Die elektrolytischen Thatsachen und die Wasserstoffsäuretheorie. Elektrochemische Auffassung der Säuren als Wasserstoffverbindungen von elektronegativen Radikalen, deren elektropositiver Wasserstoff durch stärker elektropositive Radikale (Metalle) vertreten werden kann (vgl. übrigens

das Verhalten von Kohlenfäure, Kiesel- und Borsäure; schweflige Säure, die Sulfosäuren):

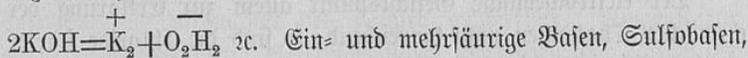


Bei dieser Vertretung (Salzbildung) erklärt sich die gänzliche oder teilweise Aufhebung des sauren Charakters (Neutralisation) aus dem stärker ausgeprägten elektropositiven Charakter der Metalle.

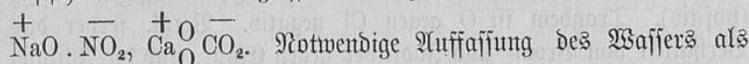


Begriff des Salzes als eines Säurederivates. Ein- und mehrbasische Säuren; intra- und extraradikaler Sauerstoff (Schwefel); der letztere dient als Kopula zwischen dem positiven Wasserstoff (Metall) und dem eigentlichen (elektronegativen) Säureradikal, vgl. § 104. Reaktion der Salze; neutrale und saure Salze (Nahmefall KF, HF).

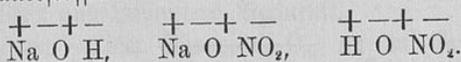
§ 91. Basen (Oxybasen) im engeren Sinne sind die Hydroxylverbindungen der Metalle resp. der metallartigen (elektropositiven) Radikale, ihre elektronegativen Wasserstoffatome sind durch stärker negative (Säure-)Radikale ersetzbar. Elektrolyse des Natriums:



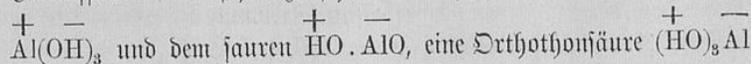
$\overset{+}{\text{NaOH}}, \overset{+}{\text{Ca}}(\overset{-}{\text{SH}})_2$. Äquivalenz von einsäurigen Basen und einbasischen Säuren. Begriff der Salze als Abkömmlinge der Basen



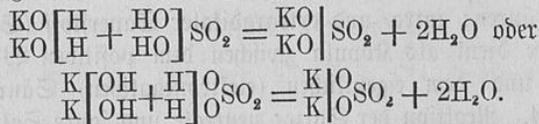
$\overset{+}{\text{HOH}} (\overset{+}{\text{K}} \cdot \overset{-}{\text{OH}}, \overset{+}{\text{HO}} \cdot \overset{-}{\text{NO}_2})$; polariſche Eigenschaften des kopulierenden Sauerstoffatoms:



Neutrale und basische Salze; Malachit und Lazur; basisch salpetersaures Bleioxyd. Amphotere Rolle mancher Hydroxyde; Zinkoxydhydrat und Thonerdehydrat sind je nachdem Säuren oder Basen. Interessanter Unterschied zwischen dem basischen Aluminiumhydroxyd



ist unbekannt. — In den Oxy-Säuren, Basen und Salzen sind die Metalle an Sauerstoff gebunden und also als Oxyde (Metalloxyde) zu betrachten; die Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure (die Elektrolyse derselben) kann in diesem Sinne als Wasserzersetzung aufgefaßt werden $Zn + \frac{HO}{HO} \left. \vphantom{\frac{HO}{HO}} \right\} SO_2 = ZnO \cdot SO_2 + H_2$ und entspricht dem stark positiven Verhalten des Zinks. Das viel schwächer positive Kupfer vermag dagegen die Wasserstoffatome der Hydroxyde nicht zu verdrängen und tritt erst als Oxyd mit der verdünnten Säure in Wechselwirkung, cf. § 104. Auch die Metalle und ihre Oxyde werden deshalb als Basen im weiteren Sinne aufgefaßt. Größte Reaktionsfähigkeit der Hydroxyde. Verschiedene Auffassungsweise der Wechselzersetzung von Basen und Säuren:



Komplizierterer Fall zwischen Kupferoxyd und Schwefelsäure.

Doppelsalze verschiedener Art. Phosphorsalz und Alaun. Dolomit und die Silikate, Karnallit, Kaliumplatinchlorid. Sog. Molekularverbindungen. Saure und basische Reaktion vieler neutralen Salze. Ältere und neuere Nomenklatur.

Der elektrochemische Gesichtspunkt allein zur Erklärung der chemischen Thatsachen nicht hinreichend; so sind die Chloride stärker exothermisch als die betreffenden Oxyde, bilden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und sind neutral (Kaliumchlorid, Kochsalz) oder saurer Natur (Kupferchlorid); die Oxyde dagegen basisch (positiv). Trotzdem ist O gegen Cl negativ. Vergl. ferner das Verhalten von Brom- und Jodsilber gegen Chlor, und die Fällung von Jodsilber aus einer Lösung von Chlor- und Jodkalium durch Höllensteinlösung.