

Neuere Richtungen in der Chemie.

Von

Prof. Hans Freiherrn Jüptner von Jonstorff.

Vortrag, gehalten den 3. Februar 1904.

Mit 4 Abbildungen im Texte.

Die Fortschritte, welche die Naturwissenschaften in den letzten hundert Jahren, namentlich aber in den letzten Dezennien machten, sind so ungeheure, daß es ganz unmöglich ist, in einem einzelnen Vortrage einen auch nur einigermaßen erschöpfenden Überblick über die Richtungen zu geben, in welchen sich die Forschungen selbst nur in einer einzigen Wissenschaft — wie der Chemie — in neuerer Zeit bewegen. Ich muß mich daher darauf beschränken, ein paar besonders wichtige Richtungen herauszugreifen.

Durch viele Jahrtausende hindurch wurde nur die praktische Seite der Chemie — ihre Anwendung in Industrie und Medizin — gepflegt und erst ziemlich spät begann die Chemie eine selbständige Wissenschaft zu werden.

Natürlich war es da zunächst ihre Aufgabe, die Eigenschaften und die Zusammensetzung der verschiedenen Körper zu untersuchen und noch unbekannt neue darzustellen. Bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts entwickelte sie sich hauptsächlich in dieser Richtung und trennte sich so immer mehr von ihrer Schwesterwissenschaft, der Physik.

Das Band, welches Chemie und Physik miteinander verbindet, ist aber ein so festes, daß es sich höchstens

lockern, keinesfalls aber zerschneiden ließ! — Das Endziel der chemischen Forschung: die genaue Kenntnis der Gesetze, nach welchen die verschiedensten Stoffe unter allen möglichen Umständen aufeinander einwirken, läßt sich nur dann erreichen, wenn dieses Band neuerdings gefestigt wird, und dies geschah auch am Ende des vorigen Jahrhunderts.

So entstand die physikalische Chemie, die gegenwärtig eine unserer wichtigsten Forschungsrichtungen darstellt. Einige Kapitel dieser neuen Wissenschaft wollen wir heute im Fluge besprechen.

Bahnbrechend war für die Entwicklung der Chemie die Annahme, daß sich die Körper aus winzigen Teilen, den Molekülen oder Molekeln, aufbauen, die ihrerseits wieder aus noch kleineren Teilchen, den Atomen, bestehen.

Zunächst war es nun von Wichtigkeit, die relative Größe dieser Moleküle und Atome, sowie die Art kennen zu lernen, in welcher sich letztere im Moleküle gruppieren.

Anfänglich war man nur imstande, die Größe der **Moleküle**, d. i. das sogenannte Molekulargewicht im gas-, beziehungsweise dampfförmigen Zustande zu bestimmen. Man hatte nämlich gefunden, daß sich gleiche Volumen aller Gase bei einer und derselben Drucksteigerung um gleich viel zusammendrücken lassen, bei gleicher Temperaturerhöhung aber um gleich viel ausdehnen.

Schon im Jahre 1811 erklärte Avogadro diese Erscheinung durch die Annahme, daß gleiche Volumen aller Gase bei demselben Druck und derselben Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten.

Bei einem bestimmten Drucke (z. B. einer Atmosphäre) und einer bestimmten Temperatur (sagen wir beispielsweise 0° C.) enthält also 1 l aller Gase eine uns zwar unbekannte, aber gleiche Anzahl von Molekülen; wir wollen sie mit N bezeichnen. — Nun wiegt unter diesen Umständen

1 Liter Wasserstoff = N Molekülen — 0.089582 g

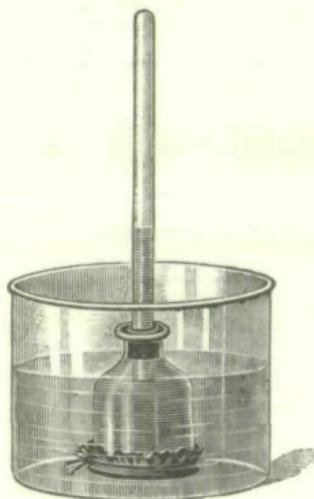
1 Liter Sauerstoff = N Molekülen — 1.43003 g

Es wird somit ein Molekül Sauerstoff $\frac{1.43003}{0.089582} =$ d. i.

etwa sechzehnmal schwerer sein als ein Molekül Wasserstoff und wenn wir das Gewicht eines Moleküles Wasserstoff (das, wie wir sehen werden, aus zwei Atomen besteht) = 2 setzen, so ist das Molekulargewicht des Sauerstoffes = 32.

Auf diese Weise lassen sich somit die Molekulargewichte aller gas- und dampfförmigen Körper bestimmen.

Bringen Sie eine gesättigte wässrige Lösung eines Körpers in eine Flasche ohne Boden, die mit einer tierischen Membran oder mit Pergamentpapier verbunden ist und in deren Hals ein langes Rohr luftdicht



eingesetzt wurde, und versenken das Ganze in ein Gefäß mit Wasser, so wird letzteres durch die Membran in die gesättigte Lösung dringen, diese verdünnen und die Lösung langsam in der Steigröhre aufsteigen.

Um diese Lösungssäule in der Steigröhre über den Wasserspiegel im äußeren Gefäße zu heben, ist eine gewisse Kraft, ein gewisser Druck erforderlich, der von dem gelösten Körper ausgeübt wird und den man osmotischen Druck genannt hat.

Dieser osmotische Druck ist nun, wie sich ergeben hat, mit dem Gasdrucke indentisch. — Kennt man also das Gewicht des in 1 l der Lösung enthaltenen gelösten Körpers und seinen osmotischen Druck, so läßt sich offenbar auch das Molekulargewicht des gelösten Körpers berechnen.

So fand beispielsweise Pfeffer (1877) den osmotischen Druck einer 2^o/_oigen Zuckerlösung zu $\frac{4}{3}$ Atmosphären. 1 l der 2^o/_oigen Zuckerlösung enthält $\frac{2 \times 1000}{100} = 20$ gr Zucker. 1 l Wasserstoffgas wiegt, wie wir früher gesehen haben, bei dem Druck von 1 Atmosphäre 0·089₅₈₂ g, also bei $\frac{4}{3}$ Atm. $\frac{4}{3} \times 0\cdot089_{582} = 0\cdot119_{443}$ g.

Um nun das Molekulargewicht des gelösten Zuckers zu berechnen, setzen wir die Proportion an

$$20 : 0\cdot119_{443} = x : 2$$

und erhalten

$$x = 335,$$

während sich aus der chemischen Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$ 338·8 berechnet, was sehr gut übereinstimmt.

Seit man erkannte, daß es nicht nur flüssige, sondern auch gasförmige und feste Lösungen gebe, hat man auch erfolgreiche Versuche gemacht, die Molekulargewichte fester Körper zu bestimmen.

Ebenso wie bei den Molekulargewichten hat auch bei der Bestimmung der relativen Größe der Atome (der Atomgewichte) erst die Anwendung physikalischer Methoden zu unanfechtbaren Schlüssen geführt.

Wollen wir ein Kilogramm eines Körpers um $1^{\circ} C$. erwärmen, so müssen wir demselben eine gewisse Wärmemenge zuführen. Diese Wärmemenge, d. i. die Anzahl von Wärmeeinheiten der Kalorien, welche erforderlich sind, um die Temperatur der Gewichtseinheit eines Körpers um 1° zu erhöhen, nennt man seine spezifische Wärme. Dehnt sich der Körper beim Erwärmen aus, so muß zu diesem Zwecke eine gewisse Arbeit geleistet werden, die darin besteht, daß bei seiner Ausdehnung der äußere Druck (z. B. der Luftdruck) überwunden wird. Verhindern wir diese Ausdehnung, so braucht diese Arbeit nicht geleistet zu werden.

Es wird somit die spezifische Wärme bei konstantem Druck (c_p) größer sein als jene bei konstantem Volum (c_v).

Theoretische Betrachtungen haben nun gelehrt, daß bei Gasen, deren Moleküle aus einzelnen Atomen

bestehen, das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v} = 1.667 = 1 \frac{2}{3}$ sein müsse; und es wurde so nachgewiesen, daß die Moleküle von Quecksilberdampf, Helium, Argon, Krypton etc. nur aus einzelnen Atomen bestehen. Wir haben somit für ein Molekül *Hg*-Dampf die Formel: *Hg*

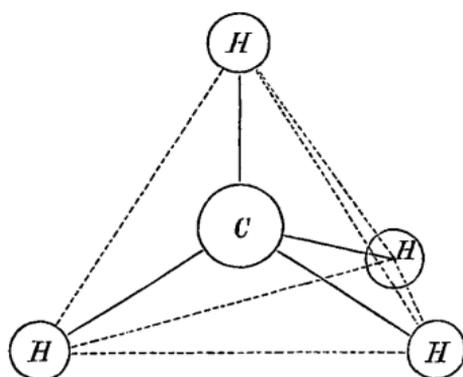
Die Theorie lehrte ferner, daß dieses Verhältnis der spezifischen Wärmen um so kleiner wird, aus je mehr Atomen die Moleküle aufgebaut sind, und wenn auch das Gesetz dieser Abnahme noch nicht genau bekannt ist, so fand sich doch, daß dieses Verhältnis für zweiatomige Gase etwa $1.40 = \frac{7}{5}$ sei. Auf diese Weise ließ sich nachweisen, daß die Moleküle von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlorwasserstoffsäure etc. aus zwei Atomen bestehen, also durch die Formeln: H_2, O_2, N_2, HCl etc. dargestellt werden können, und so gelang es, die Atomgewichte der Elemente sowie die Molekulargrößen zahlreicher Körper einwandfrei zu bestimmen.

Die Bestrebungen, die Gruppierung der Atome in den Molekülen, die sogenannten Strukturformeln, zu ermitteln, müssen hier unerörtert bleiben. Ich will nur erwähnen, daß die Atome in einem Molekül nicht immer in einer Ebene liegen werden, sondern oft im Raume verteilt erscheinen. Dies führte zu räumlichen, den sogenannten stereochemischen Formeln. Ein Beispiel wird hier genügen: Das Grubengas (Methan) enthält im Molekül ein Atom Kohlenstoff und vier Atome Wasser-

stoff. Diese fünf Atome liegen aber nicht in einer Ebene

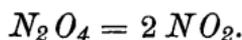
$\left(\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H \end{array} \right)$, sondern so im Raume verteilt, daß das

Kohlenstoffatom in der Mitte, die vier Wasserstoffatome aber an den Spitzen einer gleichseitigen dreiseitigen Pyramide — eines Tetraëders — zu stehen kommen.



Sehr wichtig ist der Umstand, daß das Molekulargewicht der Körper keine unveränderliche Größe ist, sondern von äußeren Umständen, namentlich von Druck und Temperatur abhängt. So fand man, daß das Molekül des Schwefeldampfes bei niederen Temperaturen aus acht, bei höheren aber aus zwei Atomen besteht. Das Molekül des Joddampfes, das bei niederen Temperaturen aus zwei Atomen besteht, zerfällt bei höheren in einzelne Atome; die Untersalpetersäure, die nahe dem Nullpunkte ein braungelb gefärbtes Gas von der Zusammensetzung N_2O_4 darstellt, färbt sich bei höheren Temperaturen

dunkel rötbraun und hat dann die Zusammensetzung NO_2 . Es vollzieht sich somit beim Erwärmen die Reaktion:



Wie man sieht, zeigen viele Körper das Bestreben, bei höherer Temperatur in einfachere zu zerfallen (zu dissoziieren). Dies ist jedoch nicht bei allen Stoffen der Fall. Manche, wie Carborundum ($Si C$), Kalziumkarbid ($Ca C_2$) entstehen erst bei sehr hohen Temperaturen und die Möglichkeit, extrem hohe und tiefe Temperaturen herzustellen (etwa -260° bis $+4000^{\circ}$), hat unsere chemischen Kenntnisse wesentlich erweitert. Da über die Chemie der extremen Temperaturen in diesem Vereine bereits gesprochen wurde, will ich mich darauf beschränken, eine Methode zur Messung hoher Temperaturen vorzuführen.

Zu genauen Temperaturmessungen bis zum Schmelzpunkte des Platins ($1775^{\circ}C.$) bedient man sich heute fast ausschließlich des Le Chatelierschen Pyrometers. Es besteht aus einem Thermoelemente, das aus einem Platin- und einem Platin-Rhodium-Drahte hergestellt ist, und aus einem Galvanometer. Beim Erhitzen des Thermoelementes entsteht ein Strom, der einen Ausschlag des Galvanometers bewirkt und so die Temperatur anzeigt.

Für praktische Zwecke, wo es nicht auf so große Genauigkeit ankommt, kann man sich auch einer anderen Vorrichtung bedienen, die von dem verstorbenen Stockholmer Professor J. Wiborgh erfunden und Ther-

mophon genannt wurde. Sie besteht aus einem kleinen Zylinder aus feuerfestem Ton, in deren Mitte eine kleine Dynamitkapsel eingeschlossen ist. Wirft man einen solchen Zylinder in den Raum, dessen Temperatur gemessen werden soll, so erwärmt er sich langsam von außen nach innen. Hat die Dynamitkapsel im Inneren die Temperatur von 150° C. erreicht, so explodiert sie mit hörbarem Knall und aus der Zeit, die zwischen dem Einwerfen des Zylinders und der Explosion vergeht, ergibt sich die gesuchte Temperatur. (Versuch.)

Zur Messung der höchsten Temperaturen endlich bedient man sich optischer Pyrometer, die sich aber leider vor einem Zuhörerkreise nicht demonstrieren lassen.

Wir wollen nun nach dieser Abschweifung wieder zu unseren Molekulargewichtsbestimmungen zurückkehren.

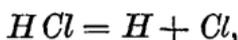
Die Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen ergaben bei vielen Stoffen denselben Wert wie im Gaszustande, bei anderen aber teils größere, teils kleinere Werte.

So ist das Molekulargewicht der Essigsäure in ätherischer Lösung = 60 (entsprechend der Formel $CH_3.CO.OH$), im Benzol aber = 120 (sie existiert somit hier in Doppelmolekülen) (Molekular-Assoziation).

Besonders merkwürdig war es aber, daß gewisse Lösungen — namentlich die Lösungen von Elektrolyten in Wasser — auffallend kleine Molekulargewichte ergaben. Offenbar mußten hier die Moleküle zerfallen sein.

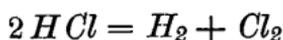
Wie kann man sich nun diesen Zerfall vorstellen?

Nehmen wir beispielsweise eine wässrige Lösung von Salzsäure, HCl . Offenbar kann dieses Molekül nur in die Atome H und Cl zerfallen und diese einzelnen Wasserstoff- und Chloratome müssen als solche in der Lösung enthalten sein, weil ja das Molekulargewicht der Salzsäure in verdünnter Lösung nicht 36.5 (wie es der Verbindung HCl entsprechen würde), sondern ziemlich genau die Hälfte davon ist. Es sind bei diesem Vorgange eben aus einem Molekül HCl die beiden Moleküle H und Cl entstanden:



d. h. die Zahl der vorhandenen Moleküle hat sich verdoppelt und das durchschnittliche Molekulargewicht dieser beiden Zersetzungsprodukte der Salzsäure, wie wir es aus dem osmotischen Drucke finden, muß daher halb so groß sein wie das der Verbindung HCl .

Nehmen wir an, es hätten sich je zwei Wasserstoff-, beziehungsweise Chloratome miteinander wieder zu den gewöhnlichen Wasserstoff- und Chlormolekülen verbunden, d. h. es wäre die Zerlegung nach der Gleichung



erfolgt, so wäre die Zahl der vorhandenen Moleküle ungeändert geblieben und wir hätten das mittlere Molekulargewicht eben so groß wie das von HCl finden müssen:

Molekulargewicht von H_2	2
„ „ Cl_2	<u>71</u>
Mittleres Molekulargewicht	$\frac{73}{2} = 36.5$

Da sich aber das mittlere Molekulargewicht auf die Hälfte verkleinert hat, muß sich die Zahl der Moleküle verdoppelt haben:

H	1
Cl	<u>35.5</u>
Mittleres Molekulargewicht	$\frac{36.5}{2} = 18.25$

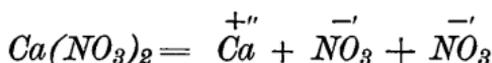
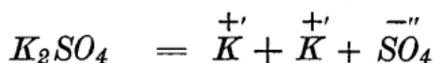
Das Molekül muß also in seine Atome zerfallen sein. Es hat sich nun gezeigt, daß solche Körper, deren Moleküle im gelösten Zustande nicht zerfallen, auch die Elektrizität nicht leiten; ja daß eine solche Leitunfähigkeit auch dann auftritt, wenn eine Verbindung, die in wässriger Lösung weitgehend zerfallen ist, in einer Flüssigkeit gelöst wird, in welcher sie nicht zerfällt. Überdies wächst die Leitfähigkeit einer Lösung mit dem Grade des Zerfalles des gelösten Körpers.

Auf dieses Verhalten stützt sich die von Arhenius aufgestellte Theorie der Elektrolyse, nach welcher die elektrolytische Zersetzung nicht erst durch den elektrischen Strom erfolgt. Arhenius schließt aus den eben besprochenen Erscheinungen, daß die Zerlegung schon in der Lösung vor sich gegangen war, bevor der elektrische Strom durch dieselbe geleitet wurde; daß also der Strom nur die Fortbewegung der Spaltungsprodukte

zu den beiden Polen, der Anode (+) und der Kathode (-), besorgt.

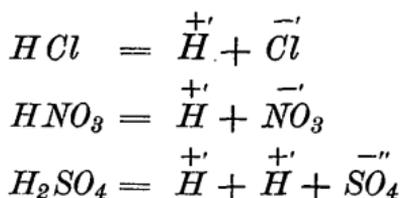
Diese Spaltungsprodukte oder, wie man sich ausdrückt, diese Produkte der elektrolytischen Dissoziation nennt man Jonen und nimmt an, daß sie in der Lösung im Zustande elektrischer Ladung zugegen seien. Die negativ geladenen Jonen werden als Anionen, die positiv geladenen als Kationen bezeichnet.

Die elektrolytische Dissoziation erfolgt immer in der Weise, daß das in der Verbindung enthaltene Metall das Kation, der Rest der Verbindung aber das Anion bildet. So gibt z. B.

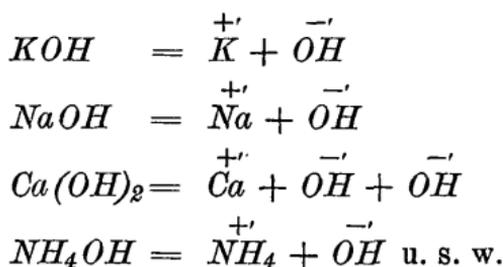


Hier zeigen die Zeichen + und - die Art der elektrischen Ladung, die daneben stehenden Striche aber die Größe dieser Ladung an. Die Jonen $\overset{+'}{Na}$ und $\overset{+'}{K}$ haben somit gleiche positive, die Jonen $\overset{-'}{Cl}$ und $\overset{-'}{NO_3}$ aber ebenso große negative Ladung. Die Jonen $\overset{+''}{Ca}$ und $\overset{-''}{SO_4}$ haben eine doppelt so große Ladung als die früher besprochenen, und zwar ist $\overset{+''}{Ca}$ positiv, $\overset{-''}{SO_4}$ aber negativ geladen.

Säuren zerfallen in Wasserstoff und den Rest des Moleküls:



Basen aber in das Metall und in Hydroxyl ($\overset{-'}{OH}$):



Der Unterschied zwischen Säuren und Basen besteht somit darin, daß die Säuren Wasserstoffjonen, die Basen aber Hydroxyljonen enthalten.

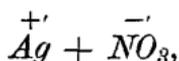
Hierauf beruht auch das, was wir als Reaktion eines Körpers bezeichnen. Lackmusfarbstoff wird beispielsweise durch Säuren (also durch H -Jonen) rot, durch Basen (Hydroxyljonen) aber blau gefärbt.

(Versuch.)

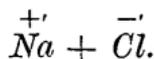
Wir haben somit im Lackmus und ähnlichen Farbstoffen ein Reagens auf Wasserstoff- und Hydroxyljonen.

Die meisten unserer gewöhnlichen Reaktionen der analytischen Chemie sind übrigens Reaktionen der Ionen

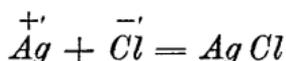
und nicht solche der Verbindungen. — In einer Lösung von angesäuertem Silbernitrat haben wir die Ionen



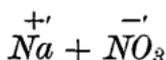
in einer Lösung von Kochsalz aber:



Bringen wir beide Lösungen zusammen, so verbindet sich das Silberkation (Ag^+) mit dem Chloranion (Cl^-):



zu Chlorsilber, das keine elektrische Ladung mehr besitzt und sich als weißer käsiger Niederschlag ausscheidet, während in der Lösung die beiden Ionen

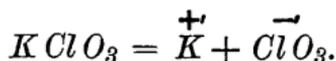


nebeneinander bestehen bleiben.

(Versuch.)

Die Entstehung dieses Niederschlages ist somit eine Reaktion auf Chlorjonen und auf Silberjonen.

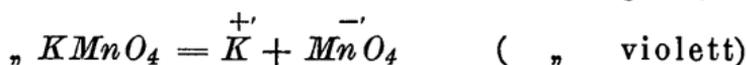
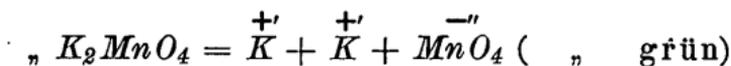
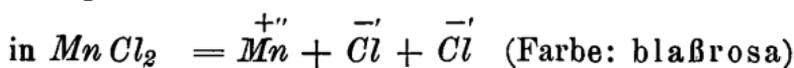
Nehmen wir hingegen eine andere chlorhaltige Verbindung, das Kaliumchlorat ($KClO_3$), und versetzen dieses mit einer angesäuerten Lösung von Silbernitrat ($AgNO_3$), so entsteht der weiße Chlorsilberniederschlag nicht. Auch das Kaliumchlorat ist in der wässrigen Lösung in Ionen gespalten nach der Gleichung:



Da aber hier das Chlorjon \overline{Cl} nicht vorhanden ist, sondern statt desselben das Jon $\overline{ClO_3}$ auftritt, kann auch die besprochene Reaktion nicht eintreten.

(Versuch.)

Wie Sie sehen, kann also ein und dasselbe Element in sehr verschiedenen Jonen vorkommen; so z. B. das Mangan

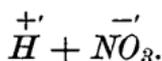


Hier stoßen wir auf den interessanten Fall, daß das Mangansäurejon $\overline{MnO_4}$ eine doppelt so große elektrische Ladung und ein doppelt so großes chemisches Bindungsvermögen, ja auch eine ganz andere Farbe (grün) besitzt wie das Übermangansäurejon $\overline{MnO_4}$, trotzdem beide genau die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen.

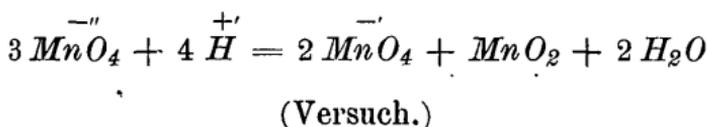
Man erklärt dies durch die verschiedene elektrische Ladung, beziehungsweise den verschiedenen Energieinhalt der beiden sonst völlig gleich zusammengesetzten Jonen.

Man kann das grüne Manganatjon in das violette Permanganatjon umwandeln, wenn man ihm die Hälfte seiner elektrischen Ladung entzieht. Dies ge-

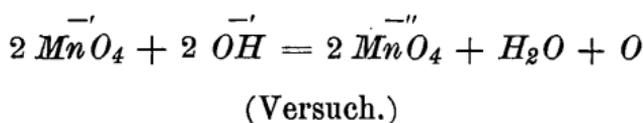
schieht beispielsweise, wenn man die Lösung mit einer beliebigen Säure versetzt, d. h. also, wenn man der Lösung Wasserstoffjonen zuführt. Salpetersäure z. B. besteht aus den Ionen



Setzen wir also einer Lösung von Kaliummanganat (K_2MnO_4) Salpetersäure (HNO_3) zu, so tritt folgende Reaktion ein:



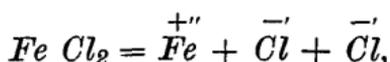
Umgekehrt kann man die elektrische Ladung des Permanganatjons vergrößern, d. h. dasselbe in das Manganatjon überführen, wenn man Hydroxyljonen hinzubringt. — Das geschieht beispielsweise durch Zusatz von Kalilauge ($\overset{+}{K} + \overset{-}{OH}$):



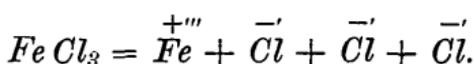
Soll die Reaktion gelingen, so muß natürlich der freiwerdende Sauerstoff verschwinden, was in unserem Falle mit Hilfe der organischen Stoffe geschieht, die in gewöhnlicher Kalilauge meist zugegen sind.

Ebenso wie hier das Anion MnO_4 , können auch metallische Kationen mit verschiedener elektrischer Ladung auftreten. So erscheint beispielsweise das Eisen:

in den Ferrosalzlösungen als zweiwertiges $\overset{+''}{Fe}$, z. B. in Eisenchlorür



in den Ferrisalzlösungen hingegen als dreiwertiges $\overset{+'''}{Fe}$, z. B. in Eisenchlorid:



Das Ferrojon, $\overset{+''}{Fe}$, ist fast farblos, mit Rhodankaliumlösung gibt es keine Reaktion.

(Versuch.)

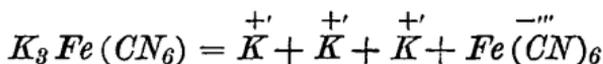
Das Ferrijon, $\overset{+'''}{Fe}$, hingegen hat eine bräunliche Farbe und gibt mit Rhodankalium eine blutrote Färbung, die von der Bildung von undissoziiertem Ferrirhodanid ($Fe(CNS)_3$) herrührt.

(Versuch.)

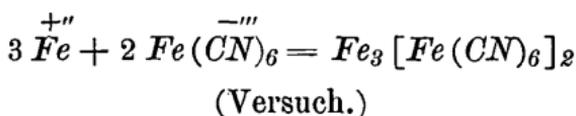
Beide — das Ferrojon sowohl als das Ferrijon — geben hingegen mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen.

(Versuch.)

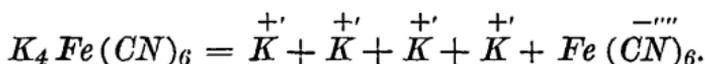
Endlich kann aber das Eisen auch als Bestandteil komplexer Anionen auftreten, wie z. B. im roten Blutlaugensalz (Ferricyankalium):



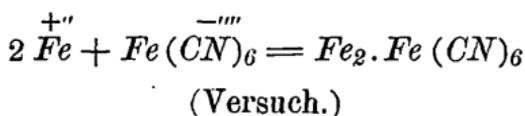
Hier erhält man mit Schwefelammonium keinen schwarzen Niederschlag, ein Beweis, daß weder Ferro- noch Ferrijonen zugegen sind. Hingegen gibt es mit Ferrosalzen einen dunkelblauen Niederschlag:



Ein Ion gleicher Zusammensetzung, aber mit größerer elektrischer Ladung enthält das gelbe Blutlaugensalz:

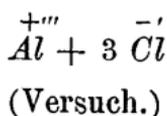


Es gibt mit Schwefelammonium keinen Niederschlag, enthält also weder Ferro- noch Ferrijonen. Mit Ferrosalzen gibt es gleichfalls keinen Niederschlag, ein Beweis, daß es von dem vorigen verschieden ist; mit Ferrisalzen hingegen gibt es eine Fällung von Berlinerblau:

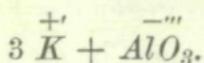


Ein anderes Beispiel dafür, daß ein und dasselbe Element einmal als Kation, das andere Mal aber als Anion auftreten kann, bildet das Aluminium.

Übergießt man Aluminiummetall mit einer verdünnten Säure, z. B. mit Salzsäure, so löst sich dasselbe in der Säure unter Wasserstoffentwicklung, wobei

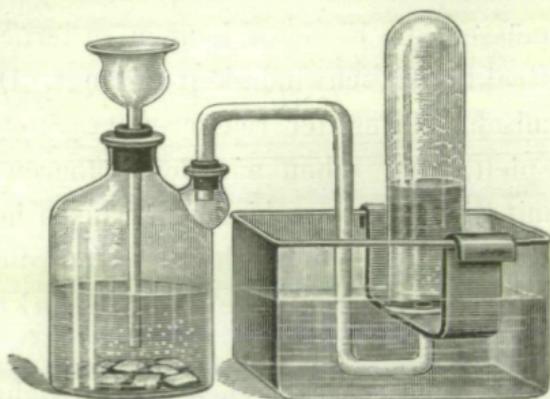


entsteht. Behandelt man hingegen das Aluminium mit Kalilauge, so löst es sich gleichfalls unter Wasserstoffentwicklung, wobei aber entsteht:



(Versuch.)

Schon lange hat man in der Chemie die Säuren und Basen je nach ihrer Reaktionsfähigkeit als starke und schwache unterschieden. Nun sind aber diese Verbindungen in wässriger Lösung um so energischer wirksam, je stärker sie in ihre Ionen zerfallen sind. Man kann den Unterschied in der „Stärke“ verschiedener Säuren (z. B.



Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure) leicht erkennen, wenn man auf annähernd gleich große Zinkstücke äquivalente Mengen dieser Säuren gießt und die Wasserstoffentwicklung beobachtet.

(Versuch.)

Dieser Versuch leitet uns von den Bestrebungen, den Aufbau der Moleküle zu erforschen, zu jenen, wel-

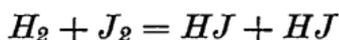
che darauf abzielen, uns mit den Gesetzen bekannt zu machen, nach welchen sich die chemischen Reaktionen vollziehen. Wir kommen so aus dem Gebiete der chemischen Statik, das bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die theoretische Chemie hauptsächlich beschäftigte, auf jenes der chemischen Dynamik, das sich seither immer mehr in den Vordergrund der chemischen Forschung drängt.

Wie schon aus den Lösungsversuchen von Zink in Säuren hervorgeht, ist die Geschwindigkeit, mit welcher sich verschiedene Reaktionen vollziehen, sehr verschieden und es wird sich uns zunächst darum handeln müssen, die Einflüsse kennen zu lernen, von welchen die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt. Daß hierbei die chemische Natur der reagierenden Stoffe eine große Rolle spielt, geht schon aus den früheren Lösungsversuchen mit Zink und verschiedenen Säuren hervor.

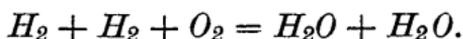
Weiter spielen hierbei aber die Konzentration der reagierenden Stoffe und die Reaktionstemperatur eine große Rolle.

Nach unseren heutigen Anschauungen über die Wärme befinden sich die Körpermoleküle keineswegs im Zustande der Ruhe, sondern sie bewegen sich bei Gasen und teilweise auch bei flüssigen Körpern vorherrschend geradlinig so lange fort, bis sie aneinander oder an die Gefäßwände anprallen, worauf sie ihre Bewegung in geänderter Richtung fortsetzen. Bei festen Körpern scheinen die schwingenden Bewegungen zu überwiegen. Eine chemische Reaktion kann somit nur dann eintreten, wenn

die reagierenden Moleküle aneinanderprallen. In einem Gemenge von Wasserstoff und Joddampf z. B. muß je ein Wasserstoff- und ein Jodmolekül zusammenstoßen, damit zwei Moleküle Jodwasserstoff entstehen können:



Bei der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff oder bei der Knallgasexplosion werden, damit Wasser entstehen kann, immer je zwei Wasserstoffmoleküle mit einem Sauerstoffmolekül zusammentreffen müssen:



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird somit umso größer werden, je mehr der reagierenden Moleküle in der Volumseinheit enthalten sind, d. h. je größer ihre Konzentration ist, weil ja offenbar unter diesen Umständen die Zahl der zum Eintritt der Reaktion erforderlichen Molekülzusammenstöße wachsen wird.

Lösungen von Jodsäure und schwefeliger Säure (letztere mit Stärkelösung versetzt) werden zusammengebracht. Nach einiger Zeit scheidet sich Jod aus, das die Stärke dunkelblau färbt. In der konzentrierten Lösung erfolgt die Reaktion sehr rasch, in der verdünnten aber viel langsamer.

(Versuch.)

Andererseits wird aber auch die Zahl der Zusammenstöße zunehmen, wenn die Geschwindigkeit wächst, mit der sich die Moleküle bewegen, je höher also die Temperatur ist, bei welcher die Reaktion verläuft. So kann ein

Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff bei 200°C . monatelang aufbewahrt werden, ohne daß Wasserbildung bemerkbar wird.

Bei 300°C . bildet sich langsam Wasser und nach mehreren Wochen ist das Gefäß, in welchem das Gas enthalten ist, mit Tau beschlagen.

Bei 450°C . erfolgt die Vereinigung schneller, einige Tage genügen; aber die Verbindung scheint keine vollständige zu sein, sondern sich einer bestimmten Grenze zu nähern.

Bei 600°C . tritt unmittelbare Entflammung ein und nach Verlauf einiger Sekunden ist die Verbrennung vollständig.

Bei 2000°C . endlich genügt weniger als $\frac{1}{1000000}$ Sekunde zur vollständigen Verbrennung.

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist also eine sehr bedeutende und, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, genügt eine Temperaturerhöhung von 10° , um die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2—3 fache zu steigern.

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann aber auch durch die Gegenwart von Stoffen eine Veränderung erfahren, die hierbei selbst keine Veränderung zu erleiden scheinen. Solche Stoffe nennt man Katalysatoren, den Vorgang selbst aber Katalyse. Manchmal genügen schon außerordentlich geringe Mengen solcher Katalysatoren, um die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich zu ändern.

Besonders auffallend wirken natürlich jene Katalysatoren, welche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

Hierher gehört beispielsweise der Platinschwamm. Während bei gewöhnlicher Temperatur die Verbrennung von Wasserstoff oder Leuchtgas in der Luft so außerordentlich langsam erfolgt, daß sie sich praktisch gar nicht nachweisen läßt, wird sie vom Platinschwamm bedeutend beschleunigt. Infolge der Reaktion erwärmt sich der Platinschwamm, kommt endlich ins Glühen und bewirkt schließlich Entflammung. Man hat diese Erscheinung bei der bekannten Döbereinerschen Zündmaschine sowie bei den Gasselbstzündern praktisch verwertet.

(Versuch.)

Ebenso, wie bei der Entstehung chemischer Verbindungen, wirkt der Platinschwamm oder der Platinmoor auch bei manchen Zersetzungen beschleunigend. Das Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 , zerfällt von selbst langsam in Wasser und Sauerstoff. Bringt man in dasselbe ein wenig Platinmoor, so erfolgt die Zersetzung äußerst stürmisch, so daß eine heftige Sauerstoffentwicklung eintritt.

(Versuch.)

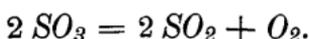
Für die Industrie, der natürlich an einem raschen Verlaufe der Reaktionen gelegen sein muß, weil ja dadurch die Produktion gesteigert wird, ja mancher Prozeß überhaupt nur dann technisch verwendet werden kann, wenn er rasch genug verläuft, hat die Katalyse große Bedeutung.

Hierauf beruht — um nur ein Beispiel zu erwähnen — die Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren.

Schwefeldioxyd (schwefelige Säure) und Sauerstoff verbinden sich direkt miteinander zu wasserfreier Schwefelsäure (Schwefeltrioxyd)



Normal verläuft die Reaktion jedoch so langsam, daß sie technisch nicht ausgenützt werden kann. Eine Beschleunigung der Reaktion durch Temperaturerhöhung ist aber ausgeschlossen, weil schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen die umgekehrte Reaktion stattfindet, d. h. wasserfreie Schwefelsäure in schwefelige Säure und Sauerstoff zerfällt:

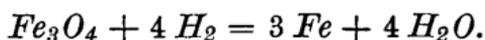


Industriell verwendbar wurde die Reaktion erst, seit es gelang, die Reaktion durch Anwendung von Katalysatoren oder Kontaktsubstanzen (wie platinierter Asbest oder Eisenoxyd) zu beschleunigen.

Von besonderer Wichtigkeit für Wissenschaft und Industrie sind die sogenannten unvollständigen Reaktionen. Leitet man über glühendes Eisen Wasserdampf, so entsteht Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff:



Leitet man hingegen umgekehrt über glühendes Eisenoxyduloxyd bei derselben Temperatur Wasserstoffgas, so entsteht Eisen und Wasserdampf:



Auf den ersten Blick erscheint es, als ob diese beiden Vorgänge miteinander in Widerspruch stehen würden. Stellt man die Versuche jedoch in der Weise an, daß man eine recht lange, mit Eisenoxyduloxyd, beziehungsweise mit Eisen gefüllte Röhre verwendet und den Wasserstoff, beziehungsweise den Wasserdampf in recht langsamem Strome darüber leitet, so ergibt sich — wenn man dabei Sorge trägt, daß bei beiden Versuchen die gleiche Temperatur eingehalten wird — daß das Gasgemenge, welches in beiden Fällen aus dem glühenden Rohre strömt, genau die gleiche Zusammensetzung besitzt, daß also mit anderen Worten das Verhältnis zwischen Wasserstoffgas und Wasserdampf in beiden Fällen genau das gleiche ist.

Leitet man also Wasserdampf über glühendes Eisen, so wird ersterer nur so lange zerlegt, bis das fragliche Verhältnis erreicht ist. Umgekehrt wird beim Überleiten von Wasserstoffgas über glühendes Eisenoxyduloxyd auch der Wasserstoff nur bis zu diesem Punkte oxydiert.

Die anfangs so frappierende Erscheinung erklärt sich somit einfach dadurch, daß die Zerlegung des Wassers und Oxydation des Eisens sowohl, als die Oxydation des Wasserstoffes und Reduktion des Eisens gleichzeitig verlaufen und daß schließlich ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Der eben besprochene Versuch läßt sich bei be-

schränkter Zeit nicht vorführen, weshalb wir andere, rascher verlaufende Versuche wählen wollen.

Bringt man Lösungen von Silbernitrat und von Kaliumferrooxalat zusammen, so entsteht ein Niederschlag von metallischem Silber. Filtrieren wir etwas von der Lösung ab und setzen etwas *Na Cl*-Lösung oder Salzsäure zu, so entsteht kein Niederschlag; ein Beweis, daß das Silber vollständig ausgefällt wurde, daß wir es also mit einer vollständig verlaufenden Reaktion zu tun hatten.

(Versuch.)

Versetzen wir unsere Silbernitratlösung mit einer Lösung von Eisenvitriol (Ferrosulfat), so entsteht gleichfalls ein Niederschlag von Silber. Filtrieren wir wieder und versetzen das Filtrat mit Salzsäure, so entsteht sofort der bekannte käsige weiße Niederschlag von Chlorsilber; ein Beweis, daß noch immer Silber in Lösung vorhanden ist. Diese Reaktion ist somit eine unvollständige und bleibt es auch nach stundenlangem Stehen; d. h. wir haben es hier mit einem chemischen Gleichgewichte zwischen den reagierenden Stoffen zu tun.

(Versuch.)

Bringen wir etwa gleiche Volumen der Lösungen von Alaun (gesättigt) und von Natriumthiosulfat (dem Fixiersalz der Photographen) (1:9) zusammen, so scheidet sich fast augenblicklich Schwefel ab. Hierbei verliert das Natriumthiosulfat die Hälfte seines Schwefels und

verwandelt sich in Natriumbisulfit. Die Reaktion ist auch hier nicht vollständig, d. h. es tritt ebenfalls ein Gleichgewichtszustand zwischen Alaun, Natriumthiosulfat und Bisulfit ein.

(Versuch.)

Setzen wir nun dem Natriumthiosulfat von vorneherein eine genügende Menge des Bisulfites zu und gießen die Flüssigkeit jetzt zur Alaunlösung, so sind die Gleichgewichtsbedingungen von vorneherein erreicht und es tritt daher jetzt keine Schwefelausscheidung ein.

(Versuch.)

($\frac{4}{5}$ Fixiernatron + $\frac{1}{5}$ saures Natriumsulfit.)

Diese Gleichgewichtszustände dürfen aber keineswegs so aufgefaßt werden, daß — wenn sie einmal erreicht sind — keine Reaktion mehr stattfindet. Wir haben es eben hier nicht mit einem statischen, sondern mit einem dynamischen Gleichgewichte zu tun, bei welchem die beiden entgegengesetzten Reaktionen auch im Gleichgewichtszustande noch weiter verlaufen, und das eben dadurch zustande kommt, daß die beiden entgegengesetzten Umsetzungen gleich stark, also mit gleicher Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen.

Um dies deutlicher zu machen, wollen wir ein sogenanntes physikalisches Gleichgewicht: den Vorgang des Verdampfens in einem geschlossenen Gefäße studieren.

Wie schon erwähnt, befinden sich die Moleküle aller Körper in fortwährender Bewegung und die Geschwindigkeit dieser Bewegung nimmt mit der Temperatur zu. — Aber die Körpermoleküle bewegen sich nicht alle gleich schnell. Die mittlere Geschwindigkeit derselben wird allerdings für jede Temperatur eine ganz bestimmte sein; aber einzelne Moleküle werden sich langsamer, andere aber rascher bewegen, als dieser mittleren Geschwindigkeit entspricht. Einzelne von diesen schneller sich bewegenden Molekülen werden nun über die Oberfläche der Flüssigkeit hinausgelangen und sich in dem darüber befindlichen Raume als Dampf fortbewegen.

Da sich nun die Moleküle im Raume gleichfalls nach allen Richtungen bewegen, werden offenbar einzelne dieser Dampfmoeküle wieder in die Flüssigkeit zurückfliegen.

Die Verdampfung der Flüssigkeit wird also so lange fortschreiten, bis in derselben Zeit eben so viele Moleküle aus der Flüssigkeit hinaus in den Dampfraum wie aus dem Dampfraume in die Flüssigkeit hinein treten.

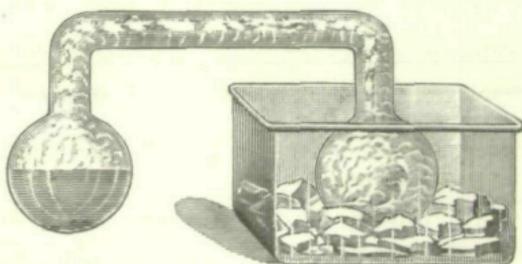
Ist dies der Fall, so ist das dynamische Gleichgewicht erreicht, d. h. es wird in derselben Zeit, z. B. in einer Minute, eben so viel von der Flüssigkeit verdampfen, als vom Dampfe wieder kondensiert wird.

Dies läßt sich leicht an einem kleinen Apparate zeigen. Derselbe besteht aus zwei zugeschmolzenen und durch ein Rohr miteinander verbundenen Kugeln, deren eine Äther enthält, während die zweite leer ist (oder richtiger Ätherdampf enthält). Bei der Temperatur des

Raumes hat sich das Gleichgewicht zwischen Äther und Ätherdampf hergestellt.

Bringen wir nun die leere Kugel in eine Kältemischung, so kondensiert sich hier der Ätherdampf; die

Menge der Äthermoleküle im Dampf-
raume, d. i. die Kon-
zentration des Äther-
dampfes verringert
sich daher und das
Gleichgewicht ist



deshalb gestört. Infolgedessen verdampft jetzt neuer-
dings Äther und das geht so lange fort, bis wieder
Gleichgewicht eingetreten ist.

Durch die Änderung der Konzentration ist
somit eine Verschiebung des Gleichgewichtes ein-
getreten.

Genau das gleiche gilt auch vom chemischen
Gleichgewichte. Versetzt man KJ -Lösung mit wenig
 $HgCl_2$, so entsteht ein rotgelber Niederschlag, der sich
rasch wieder löst. Erst bei einem Überschusse von $HgCl_2$
entsteht ein bleibender scharlachroter Niederschlag von
 HgJ_2 (Lösung: Jonen; Niederschlag HgJ_2).

(Versuch.)

Nehmen wir nun nochmals unseren kleinen Appa-
rat vor, so können wir das Gleichgewicht zwischen Äther
und Ätherdampf auch in der Weise stören, daß wir die
Kugel mit flüssigem Äther, etwa durch Eintauchen in war-

mes Wasser erwärmen. Bei der höheren Temperatur ist die Geschwindigkeit der Äthermoleküle eine größere wie früher; es wird somit Äther verdampfen und nach Eintritt des Gleichgewichtes wird die Konzentration, also auch die Spannung des Ätherdampfes größer sein wie früher.

(Versuch.)

Ebenso wie hier können wir durch Temperaturänderungen auch eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes bewirken. Ein Beispiel bot uns schon früher die Untersalpetersäure.

In dem zugeschmolzenen Kolben sehen Sie mit Jod blaugefärbte Stärkelösung. Die blaue Farbe rührt von einem Additionsprodukte von Jod und Stärke her, das in der Wärme zerfällt. Erwärmen wir daher den Kolben, so wird sein Inhalt immer blässer und bei etwa 70° ist die Färbung vollständig verschwunden. Kühlen wir nun das Gefäß wieder in Wasser ab, so bildet sich die blaue Jodstärke von neuem.

(Versuch.)

Es wäre nun sehr verlockend, noch manche andere Ergebnisse der neueren chemischen Forschung zu besprechen: wie die Elektronentheorie, die neuen Elemente, namentlich das jetzt so oft genannte Radium und Helium etc. — In Anbetracht der vorgeschrittenen Stunde

bleibt aber nichts übrig, als hierauf zu verzichten und nur zu wünschen, daß Ihnen die Zeit, während welcher wir uns mit einigen zwar sehr wichtigen, aber immerhin ziemlich trockenen Themen beschäftigt haben, nicht allzu lange geworden sein möge!

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [44](#)

Autor(en)/Author(s): Jüptner Hans Freiherr von Jonstorf

Artikel/Article: [Neuere Richtungen in der Chemie. 211-243](#)