

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 11.

## Über den Einfluß der physikalisch-chemischen Gesetze auf einige Aufgaben und Probleme der anorganischen Chemie.<sup>\*)</sup>

Von Privatdozent Dr. P. Rohland.

Während in den letzten Jahrzehnten die organische Chemie, da sie so herrliche Erfolge in wissenschaftlicher wie technischer Hinsicht zeitigte, die Aufmerksamkeit und das Interesse an sich zog, hat sich langsam, aber stetig auf dem Gebiete der anorganischen Chemie eine Umwandlung vollzogen, welche sie in erster Linie dem Emporblühen der allgemeinen und physikalischen Chemie verdankt.

Das Verhältnis, in welches letztere zur anorganischen Chemie trat, und die Entwicklung, welche diese zum Teil schon vollzogen hat und weiter durchzumachen aller Voraussicht nach sich anschickt, drückt am besten das Goethesche Wort<sup>1)</sup> aus: Wenn ein Wissen reif ist, Wissenschaft zu werden — oder sich wissenschaftlich zu vertiefen —, so muß notwendig eine Krisis entstehen: denn es wird die Differenz offenbar zwischen denen, die das Einzelne trennen und getrennt darstellen, und solchen, die das Allgemeine im Auge haben und gern das Besondere an- und einfügen möchten. Noch ist von diesem letzteren Standpunkte aus im strengsten Sinne das Lehrbuch der anorganischen Chemie nicht geschrieben worden, und wenn auch Wilhelm Ostwald<sup>2)</sup> in seinen Grundlinien der anorganischen Chemie von dem Versuche abgestanden hat, wie er selbst sagt, die anorganische Chemie als eine rationelle Wissenschaft auf Grund einiger Prinzipien aufzubauen und die Beschreibung der verschiedenen Stoffe nur als Erläuterungen dieser allgemeinen Gesetze einzuführen, so finden sich doch in diesem Lehrbuche die mannigfaltigsten und zahlreichsten Hinweise auf diesen Grundsatz.

Den stärksten Einfluß der physikalischen Chemie und insbesondere der Dissoziations- theorie von Svante Arrhenius verspürten

zunächst die Elektrochemie und die analytische Chemie. Die Lehren der letzteren konnten auf Grundlage der modernen Theorien über die Lösungen mit Hilfe des Gesetzes vom chemischen Gleichgewichte, des Massenwirkungsgesetzes in ganz ungeahnter Weise wissenschaftlich vertieft werden; vielfach ist bereits gezeigt worden, wie die Berücksichtigung dieser Theorie und dieser Gesetze viele bisher empirisch befolgte Methoden in der qualitativen wie quantitativen Analyse zu theoretisch wohlbegründeten machte, und als Frucht dieser Arbeiten ist die Verbesserung der seither gebräuchlichen, wie die Auffindung neuer, genauerer und einfacherer Methoden gewonnen worden<sup>3)</sup>.

Den Wert der Arrheniusschen Theorie erhöhte es in nicht geringem Maße, daß auf zwei so ungleichartigen Gebieten der Chemie, wie es die Elektrochemie und die analytische Chemie offenbar darstellen, ein gleichartiger theoretischer und praktischer Gewinn erzielt wurde<sup>4)</sup>. Als Grund ist einfach zu erkennen, daß beide Gebiete der Chemie sich fast ausschließlich mit ein und denselben Stoffen, nämlich den Salzen, zu welchen im weiteren Sinne Säuren und Basen zu rechnen sind, beschäftigen. Wenn nun im Bereiche der rein anorganischen Chemie noch nicht in dem Umfange, wie in den beiden zuletzt erwähnten Zweigen, erfolgreiche Ergebnisse erzielt worden sind, so scheint doch die Frage der Erwägung wert, in welcher Weise der Einfluß der physikalisch-chemischen Gesetze auf einige ältere und neuere Aufgaben und Probleme der anorganischen Chemie sich geltend gemacht hat.

Auf diese Frage will ich eine kurze, auf Vollständigkeit keinen Anspruch machende Antwort zu geben versuchen.

### I.

Die Dissoziationstheorie und die zu ihr führenden Gesetze hatten die Grundlage geschaffen, von der aus ein sicherer Weg zum Studium fast aller organischen Reaktionen

<sup>\*)</sup> Auszug aus der Antrittsvorlesung, gehalten am 5. Dezember 1902 in der Aula der Technischen Hochschule Stuttgart.

<sup>1)</sup> Wolfgang Goethe Bd. I über Naturwissenschaft.

<sup>2)</sup> W. Ostwald. Grundlinien. Vorbericht.

Ch. 1903.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1898, 22. No. 103. vgl. meine Abhandlung: über einige Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln.

<sup>4)</sup> Ztschr. Elektrochemie 1897, H. 4. — M. Le Blanc, Elektrochemie.

leitete, welche sich in dissoziierenden Lösungsmitteln, besonders in demjenigen, welches diese Eigenschaft im stärksten Maße besitzt, dem Wasser, abspielen. Schwierigkeiten stellen sich bei Bearbeitung dieser Aufgaben dagegen ein, wenn die Stoffe, statt in dem gelösten und leicht reaktionsfähigen Zustande sich zu befinden, in der gasförmigen und besonders in der festen Formart zu Reaktionen zusammentreten.

Bisher ist nur eine kleine Anzahl von Reaktionen der letzteren Gattung bekannt und durchforscht worden, obwohl sowohl die, welche in der Natur vorkommen, als auch diejenigen, welche in der Technik praktische Verwertung finden, an Anzahl und Wichtigkeit von größerer Bedeutung, als man für gewöhnlich annimmt, sind.

Die wissenschaftliche Behandlung dieser Vorgänge ist leider dadurch erschwert, daß ihre Reaktionsgeschwindigkeit in den seltensten Fällen einen so großen Wert besitzt, daß ihr messend gefolgt werden kann<sup>5)</sup>. Als Beispiele verhältnismäßig rasch verlaufender Vorgänge möchte ich anführen die Umwandlung der festen unlöslichen, violetten Modifikation des Chromichlorids in die lösliche grüne durch die Metalle<sup>6)</sup>, mit alleiniger Ausnahme des Goldes, welche voraussichtlich unter intermediärer Bildung von Chromochlorid auf katalytischem Wege erfolgt; die von W. Ostwald<sup>7)</sup> beobachteten Farbänderungen an durch Mangan entfärbten Gläsern, welche infolge einer unter dem Einfluß der Lichtwellen verursachten Reaktion allmählich eine rotviolette Farbe annehmen, und die von Spring<sup>8)</sup> auch in quantitativer Richtung studierte Reaktion zwischen festem Baryumcarbonat und Natriumsulfat.

Ein höchst wichtiger Umstand, welcher bisher nicht die ihm gebührende Berücksichtigung gefunden hat, aber bei dem Studium solcher Reaktionen noch interessante Aufschlüsse zu geben verspricht, ist, daß der Grad der Feinung der festen Stoffe eine nicht unwesentliche Rolle spielt. Mit der Steigerung derselben wächst auch die Reaktionsfähigkeit.

So wird beispielsweise das gelbe Quecksilberoxyd bei Zimmertemperatur wegen seiner feinen Zerteilung von Kohlenoxyd reduziert, rotes aber nicht<sup>9)</sup>. Voraussichtlich ist auch bei photographischen Vorgängen

der Grad der Zerteilung des Silberhaloids in der noch nicht entwickelten Collodiumsilberschicht für die Geschwindigkeit der durch die strahlende Energie hervorgerufenen Reaktion von Bedeutung. Auf Reaktionen zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande mit sehr geringer Geschwindigkeit beruhen die Vorgänge im erhärtenden Portlandcement; die Leistungsfähigkeit ein und desselben Produkts ist in vielen Fällen von dem Grade seiner mehr oder weniger feinen Zerteilung abhängig; es ist bereits erwiesen, daß Cementkörner<sup>10)</sup>, welche ein Sieb von 900 Maschen auf 1 qcm nicht mehr passieren können, für die Hydratations- und Erhärtungsreaktion nicht in Betracht kommen.

Es erscheint eine erfolgreiche Aufgabe, diese Methode zur Synthese anorganischer Stoffe zu benutzen; und es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Art der Darstellung auch im technischen Betriebe Anwendung finden kann. In einem besonderen Falle ist es bereits geschehen; die Kunstsandsteinfabrikation basiert auf dem gleichen Prinzip, indem, allerdings unter Zuhilfenahme von erhöhter Temperatur, Calciumhydroxyd und Siliciumdioxyd zur gemeinsamen Reaktion gezwungen werden.

Reaktionen zwischen Stoffen im festen Aggregatzustand unter der Mitwirkung des Sauerstoffs, Wasserdampfs und Kohlendioxyds der Luft haben alle Verwitterungsvorgänge, z. B. die der granitischen Gesteine zur Grundlage. Wenn wasserhaltige Krystalle, z. B. Glaubersalz verwittern, Aluminiumsulfat, Nickelsulfat u. a. m. dagegen nicht, so ist als Ursache zu betrachten, daß solche hydratische Stoffe, welche mit ihrem Verwitterungsprodukt einen relativen Dampfdruck über 0,7, dem mittleren Wasserdampfdruck der Luft, ergeben, Wasser verlieren; aber solche, deren relativer Dampfdruck weit unter 0,6 liegt, keine Verwitterungserscheinungen aufweisen<sup>11)</sup>. Krystallwasserhaltige Salze, deren Dampftension an der Grenze liegt, zeigen verschiedenes Verhalten. Außerdem können sich im metastabilen Gebiete — solange das Verwitterungsprodukt noch nicht gebildet ist und keine Keime vorhanden sind — solche Krystalle bei jedem beliebigen Druck unzersetzt halten.

Wenn nun schon bei verhältnismäßig einfachen Verwitterungsproblemen noch Schwierigkeiten zu überwinden sind, so werden sie noch mehr bei komplizierteren Vorgängen, wie sie die zusammengesetzten Gesteine dar-

<sup>5)</sup> Vgl. meine Abhandlung: über einige Reaktionen von Stoffen im festen Aggregatzustande. Chem.-Ztg. 1902, 26, No. 21; ferner W. Nernst. Theoretische Chemie 3. Auflage.

<sup>6)</sup> Ztschr. anorg. Chem. 1901, 29, 159.

<sup>7)</sup> W. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chem.

<sup>8)</sup> Bull. Soc. Chim. 1886, 2. Sér. 46, 299.

<sup>9)</sup> A. Colson, Compt. rend. 1901, 132, 467.

<sup>10)</sup> Büsing und Schumann, der Portlandcement und seine Anwendung im Bauwesen, zweite Auflage.

<sup>11)</sup> W. Ostwald, Grundriß, 3. Auflage.

bieten, in den Vordergrund treten. Derartige, noch nicht genau bekannte Verwitterungsreaktionen liegen der Bildung des Kaolins zu Grunde, von dem nur feststeht, daß er als Verwitterungsprodukt der Feldspate anzusehen ist.

Auch die Lösungsvorgänge von Mineralien und Gesteinsarten im Wasser, welches ja als verdünnte elektrolytische Lösung zu betrachten ist, haben auf Grund der hierher gehörenden chemisch-physikalischen Gesetze und Regelmäßigkeiten eine zutreffende Erklärung erfahren. F. Cameron und A. Seidell<sup>12)</sup> haben die Löslichkeit von Calciumcarbonat in wässerigen Lösungen von gewissen Elektrolyten untersucht und gefunden, daß beispielsweise bei Gegenwart von Natriumchlorid die Löslichkeit des Calciumcarbonates ein deutliches Maximum aufweist, daß letztere mit wachsender Menge von Natriumsulfat bis zum Sättigungspunkt desselben zunimmt, daß der Lösungsdruck des Calciumcarbonates bei Anwesenheit von Calciumsulfat erheblich kleiner als in reinem Wasser ist, endlich daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Calciumsulfat und Natriumchlorid die Löslichkeit des Calciumcarbonates mit wachsender Konzentration des Natriumchlorids steigt, um dann eine plötzliche Abnahme aufzuweisen. Dieselben Autoren<sup>13)</sup> fanden in Bezug auf die Löslichkeit des Gipses in elektrolytischen Lösungen, daß die Lösungstension des letzteren in Lösungen von Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiachlorid größer als in reinem Wasser, in Lösungen von Calciumchlorid dagegen kleiner ist.

Als Ursache der Löslichkeitsvergrößerung erkannten sie die Bildung komplexer Ionen, als Ursache der Löslichkeitsverringering eine Kontraktion oder Kondensation des Lösungsmittels. Doch ist dieser Vorgang noch nicht endgültig als Ursache oder wenigstens als einzige Ursache anerkannt worden.

Besonders schwierig wird sich die Erklärung derjenigen Fälle gestalten, bei welchen zwei oder mehrere Gesteinsarten bei Gegenwart verschiedener Elektrolyte in Wasserlösung ihre Lösungstension geltend gemacht haben, mag sie nun diejenige reinem Wasser gegenüber übertreffen oder hinter derselben zurückstehen. Aber es ist kein Zweifel, daß gerade diese komplizierten Lösungsvorgänge, welche nicht nur in vergangenen Perioden der Erdgeschichte sich abgespielt haben, sondern sich auch heute noch betätigen, für

die Erklärung geologischer Reaktionen, welchen die Gestaltung des Erdoberflächenreliefs zu danken ist, von eminenter Bedeutung sind.

Aber nicht nur die auf der Erdoberfläche sich abspielenden Verwitterungsreaktionen und Lösungsvorgänge, auch die im Innern der Erde stattfindenden und stattgefundenen Vorgänge können auf der Grundlage nachträglicher Versuche einer Deutung unterzogen werden. Seine Untersuchungen über die Bildung und die Eigenschaften der Metallcarbide haben Moissan<sup>14)</sup> zu folgenden geologischen Schlußfolgerungen geführt: in der ersten Periode der Erdgeschichte war der gesamte Kohlenstoff an Metalle gebunden, Verbindungen, aus welchen durch die Einwirkung des Wassers Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Vulkanische Eruptionen sind durch die Entwicklung derselben in gasförmigem Zustande veranlaßt worden.

Diese geologischen Reaktionen scheinen ein deutliches Bild zu entwerfen, wie aus den anorganischen Verbindungen in der ersten Erdgeschichte der Übergang zu den einfachsten organischen Stoffen und damit weiterhin zu den Bedingungen, unter welchen Organisiertes entstehen sollte, hergestellt worden ist.

## II.

Sollen größere Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande erzielt werden, so müssen letztere in den flüssigen Zustand gebracht werden.

Die hier gestellte Aufgabe gliedert sich in zwei Teile; einmal gilt es, möglichst hohe und dabei andauernde, konstante Temperaturen herzustellen und zu erhalten, und der andere Teil der Aufgabe besteht darin, Apparate, welche sich diesen hohen Temperaturen widerstandsfähig erweisen, zu konstruieren. Welche Fortschritte besonders hinsichtlich des ersten Teiles der Aufgabe in den letzten zehn Jahren gemacht worden sind, möge der folgende kleine historische Rückblick andeuten. Im Jahre 1889 bedauerte es Victor Meyer<sup>15)</sup>, daß die pyrochemischen Arbeiten ihre Grenzen bei einer Temperatur von 1700° finden<sup>16)</sup>, weil in derselben Porzellan und Platin, auf deren Benutzung man angewiesen war, schmelzen. Das einzige Material, welches sich als feuerfest erwies, war Magnesia. Victor Meyer beklagte es auf das lebhafteste, daß es ihm die Temperatur auf 2000 bis 3000° zu stei-

<sup>14)</sup> Rev. générale d. Sc. 1901, 946. Ref. Geologisches Zentralblatt 1901, 2, 483.

<sup>15)</sup> Victor Meyer, Vortrag, 62. Versammlung deutscher Naturforscher 1889.

<sup>16)</sup> Ber. d. deutsch. Ges. 30, 1929.

<sup>12)</sup> Journ. Phys. Chem. 6, 50–56, 1901.

<sup>13)</sup> Journ. Phys. Chem. 1901, 5, 556 u. 643.

gern nicht vergönnt war. Jetzt ist es mit Leichtigkeit möglich, mit Hilfe des Verfahrens von Goldschmidt<sup>17)</sup> innerhalb weniger Minuten ohne äußere Heizung diese Temperaturen herzustellen. Die elektrischen Öfen aber, sowohl die Widerstandsöfen, wie die Lichtbogenöfen gestatten, die Temperaturen bis zu einer Höhe zu bringen, auf welcher die genaue, nur bolometrisch auszuführende Messung derselben versagt. Nach Rosetti<sup>18)</sup> beträgt die Temperatur am negativen Pol 2500°, am positiven 3900°, während Le Chatelier 3000 und 4100° gemessen hat. Die technische Seite dieser Angelegenheit weist nicht in dem gleichen Maße Fortschritte auf. Mit Ausnahme der Kohle bez. des Graphits hat sich noch kein Material finden lassen, welches bei so hohen Temperaturen Feuerfestigkeit besitzt. Schon bei niedrigeren Wärmegraden schmelzen Platin, Porzellan, Chamotte, und bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens sind die bisher als schwer schmelzbar bekannten Stoffe, wie Magnesia, Calciumoxyd, Chrom nicht mehr widerstandsfähig. Sollte es unter Zuhilfenahme starker elektrischer Ströme und zugleich geeigneter exothermischer Reaktionen<sup>19)</sup> ermöglicht werden können, die Temperatur weit über den bisher erreichten Punkt 4000° hinaus zu steigern, so würde im Gegensatz zu diesem leichteren Teil der Aufgabe die schwierigere Forderung die nach der Herstellung von bei diesen Temperaturen feuerfesten Materialien sein.

Victor Meyer<sup>20)</sup> aber beklagte noch aus einem anderen, wissenschaftlichen Grunde diesen Umstand; sein Plan war, ausgerüstet mit Apparaten von unschmelzbarem Material, bei Temperaturen über 3000° die Elementarmolekeln in Atome, sogar die der einatomigen Dämpfe der Elemente in Bruchteile von Atomen spalten zu können.

Vor seinen geistigen Augen erschien das Bild einer neuen Chemie, bei der wohl keine Verbindung existenzfähig, Wasser nicht mehr bestehen und Knallgas ein unentzündliches Gemisch darstellen würde.

Indessen ist bereits in Bezug auf die Dissoziation der Atome in Bruchteile der Einwand erhoben worden, daß sie sich nur dann realisieren lasse, wenn die Atome unter starker Wärmeabsorption in ihre Teile gespalten würden<sup>21)</sup>.

Dieser Einwand gründet sich auf das von Maupertuis aufgestellte Prinzip vom kleinsten Zwange und das van'tHoffsche Gleichgewichtsgesetz<sup>22)</sup>, nach welchem nur diejenigen Verbindungen bei steigender Temperatur weitere Dissoziation erfahren werden, welche bei derselben Wärme absorbieren.

Nach der Definition von E. Wald<sup>23)</sup> ist ein chemisches Individuum ein Stoff, den man als Phase von konstanter Zusammensetzung nur dann behält, wenn man seine Zustandsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Zusammensetzung der anderen gegenwärtigen Phasen stetig innerhalb eines gewissen Umfanges — des Existenzgebietes dieses Stoffes — verändert.

Bei den gesuchten extrem hohen Temperaturen müssen demnach andere chemische Individuen — und zwar werden es endotherme Verbindungen sein — in die Erscheinung treten.

### III.

Außer durch Herstellung und Verwertung hoher Temperaturen können nun noch auf einigen anderen Wegen anorganische Stoffe gewonnen werden. Auch ohne Benutzung der Elektrolyse wird es sich vielleicht ermöglichen lassen, wie es einst Davy gelang, die zuerst von ihm elektrochemisch isolierten Alkalimetalle rein chemisch darzustellen, das Fluor<sup>24)</sup> aus seinen Verbindungen abzuscheiden, da hierzu nur ein hinreichend starkes Oxydationsmittel ohne Verwendung von Wasser erforderlich ist. Handelt es sich hierbei nur um Reindarstellung eines Elementes, wobei sein Aggregatzustand als nebensächlich anzusehen ist, so besteht eine andere anorganische Aufgabe gerade darin, die Bedingungen zu realisieren, unter welchen ein Element in der festen Formart, und zwar kristallisiert existenzfähig ist. Diese Aufgabe, welche durch Anwendung der errungenen chemisch-physikalischen Gesetze gefördert, wenn auch nicht zum Abschluß gebracht werden konnte, ist die Züchtung großer Kohlenstoffkristalle. Der Weg, welcher dabei beschritten wurde und auch zur teilweisen Erreichung dieses schönen Zieles geführt hat, sucht die Bedingungen aufzufinden und herzustellen, unter welchen in einer früheren Erdperiode die Bildung solcher Kristalle stattgefunden hat. Die meisten

<sup>17)</sup> Goldschmidt, Ztschr. f. Elektrochem. 4, 494, 1898; 6, 53, 1899.

<sup>18)</sup> Journ. d. Phys. (3), 1, 1892.

<sup>19)</sup> Vgl. meine Abhandlung über pyrochemische Reaktionen. Chem.-Ztg. 1902, 26, No. 42 und Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, 20, 970.

<sup>20)</sup> V. Mayer, Probleme der Atomistik.

<sup>21)</sup> G. Bredig, Chemie der extremen Temperaturen.

<sup>22)</sup> van'tHoff, Gesetze des chemischen Gleichgewichts.

<sup>23)</sup> W. Ostwald, Grundriß. 3. Aufl.

<sup>24)</sup> W. Nernst, Über die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie. Vortrag 73. Naturforscherversammlung 1901.

Forscher, welche sich mit diesem Problem beschäftigten, benutzen die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen bei hohen Temperaturen, um dann ersteren mit Hilfe hohen Druckes zur Krystallisation zu zwingen. Moissan beispielsweise nimmt an, daß durch lang andauernde hohe Temperatur und entsprechend hohen Druck große Diamantkrystalle erzielt werden könnten<sup>25)</sup>. Als zweiter Faktor ist noch rasche Abkühlung des flüssigen Kohlenstoffeisens in Betracht zu ziehen, wobei sich dann als Nachteil herausstellt, daß die Diamantkrystalle nur in mikroskopischer Kleinheit gebildet werden. Da nun aber bei langsamer Abkühlung der Kohlenstoff vorwiegend als Graphit auskrystallisiert, und doch zum Entstehen der Krystalle konstante hohe Temperatur, großer Druck und rasche Abkühlung unbedingt erforderlich sind, so scheint dieser Versuchspfad in ein Dilemma geraten zu sein. Und doch sind wahrscheinlich zugleich mit eruptiven Gesteinen, wie Olivin, Serpentin unter Mitwirkung von gesteigerter Temperatur, hohem Druck und ganz allmählicher Abkühlung in dem der flüssigen Periode der Erde nachfolgenden Zeitabschnitt die großen Krystalle entstanden. Würde erst ein anderes Lösungsmedium als flüssiges Eisen, in welchem der Kohlenstoff eine größere Lösungstension entwickelte, gefunden worden sein, so wäre dieses anorganische Problem wohl seiner Verwirklichung näher gerückt.

Besser glückte bisher die Darstellung der weniger vornehmen Edelsteine; seitdem Gaudin durch Schmelzen von Ammoniakalaun unter Zusatz von etwas Chromoxyd in einem Knallgasgebläse, bei ca. 2700°, kleine Rubine gewinnen lehrte, ist ein Fortschritt nach dieser Richtung unverkennbar; und namentlich mit Hilfe des erwähnten Verfahrens von Goldschmidt können gewissermaßen als Nebenprodukt größere Stücke von Korund und auch von Rubinen dargestellt werden. Auf gleichem Wege gelang die Herstellung von Eisenglanz, Schwefelsilber, Glimmer, Kali und Natronfeldspat.

Ferner ist es mit Hilfe der Gesetze vom chemischen Gleichgewicht möglich gewesen, die Bedingungen zu realisieren, unter denen die natürlich vorkommenden, in Gängen krystallisierten Mineralien entstehen. Die von van 't Hoff und seinen Schülern auf diesem Wege untersuchten Bildungsweisen des Gipses und des Anhydrits, der ozeanischen Ablagerungen, insbesondere des gesamten Staßfurter Salzlagere sind schöne Beispiele

dieser Art und haben große Bedeutung für Geologie und Technik gewonnen.

Aber auch auf den Teil der anorganischen Chemie, welcher sich damit beschäftigt, die einzelnen Phasen in dem Bildungsgange technisch bereits hergestellter Objekte klarzustellen, hat sich die Beeinflussung der neu gewonnenen chemisch-physikalischen Gesetze erstreckt.

Mehrfach ist bereits der Versuch gemacht worden, den Werdegang solcher Produkte zu verfolgen; beispielsweise den des Chlorkalks, bei welchem es sich um eine reziproke Reaktion zwischen Chlor und Calciumhydroxyd handelt. Auch auf den Werdeprozeß anderer, schon seit langer Zeit fabrikmäßig hergestellter Produkte, wie Glas, Steingut, Porzellan u. s. w. werden die chemisch-physikalischen Gesetze — so vielleicht die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die flüssige Phase — aufklärend wirken können. Ferner haben Le Chatelier und Roozeboom begonnen, auf Kohlenstahl, Nickelstahl und andere Legierungen die Phasenregel auch bei hohen Temperaturen mit gutem Erfolg anzuwenden<sup>26)</sup>.

Von den vielen mehr technischen Aufgaben, welche die anorganische Chemie zu stellen imstande ist, möchte ich nur die Herstellung eines vorteilhafteren Bleisammlers hervorheben. Nach W. Ostwald<sup>27)</sup> liegt das Problem des elektrischen Sammlers in der Vereinigung zweier Forderungen, einmal muß möglichst viel elektrische Energie von einem gegebenen Gewicht des Sammlers aufgenommen werden, und die Säure muß zu allen Punkten Zutritt haben, man löst dies so, daß die Platten porös hergestellt werden. Andererseits müssen dieselben mit möglichster Widerstandsfähigkeit und Dauerhaftigkeit ausgestattet sein, sodaß die Erfüllung der ersten Forderung mit der zweiten zu verbinden nicht ganz leicht sein dürfte. Vielleicht vereinigen diese Eigenschaften die chemischen Verbindungen von Metallen unter einander, mit deren Darstellung in letzter Zeit begonnen worden ist<sup>28)</sup>.

Wie man erkennt, sind die hier aufgezählten Probleme und Aufgaben bescheiden zu nennen, und noch siriusweit entfernt von dem im Jahre 1886 auf der deutschen Naturforscherversammlung zu Berlin gesteckten Ziele<sup>29)</sup>, aus Kohlendioxyd und Wasser Stärke

<sup>26)</sup> G. Bredig, Chemie der extremen Temperaturen.

<sup>27)</sup> W. Ostwald: Grundlinien der anorganischen Chemie.

<sup>28)</sup> Boudouard, Compt. rend. 1901. 192. 1925.

<sup>29)</sup> Chemische Probleme der Gegenwart. Vortrag von V. Meyer. Naturforscherversammlung 62. 1889.

<sup>25)</sup> Z. f. Elektrochemie 8, 273, C. 1902, I. 1394. Chem.-Ztg. 26, 677, 1902. C. 1902, II. 667.

zu erzeugen, um damit mit einem Schlage die Beseitigung der Nahrungssorgen, des Kampfes ums Dasein zu erreichen und ein immerwährendes Zeitalter seligen Glückes heraufzuführen!

## IV.

Nun ist in letzter Zeit auf ein Hilfsmittel zur Synthese bisher nicht bekannter anorganischer Verbindungen oder zur einfachen Darstellung alter die Aufmerksamkeit gelenkt worden, welches ja allerdings schon mannigfach in der Technik und in den Gewerben verwendet wurde: dieses Hilfsmittel sind die katalytischen Substanzen. So reizvoll und anziehend es nun auch sein mag, die Ursachen der katalytischen Vorgänge bei den einzelnen Reaktionen aufzudecken oder sie schließlich auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen, so erscheint vorerst eine weitere Durchforschung dieses weit verzweigten Gebietes und ihre größere technische Verwertung von höherer Wichtigkeit. Ohnedies kann wohl schon jetzt vorausgesagt werden, daß, wenn auch manchen katalytischen Vorgängen chemische Reaktionen oder physikalische Erscheinungen als zu Grunde liegend nachgewiesen worden sind, im großen und ganzen die Ostwaldsche Definition der Katalyse zu Recht bestehen wird. Dieselbe enthält einmal die Beschränkung, daß ohne Verletzung des zweiten Hauptsatzes der Energetik katalytische Beeinflussung sich nur auf Vorgänge erstreckt, welche an und für sich schon freiwillig verlaufen, andererseits den das Kausalitätsbedürfnis allerdings nicht recht befriedigenden Satz, daß die bloße Gegenwart katalytischer Substanzen genügt, um eine Beschleunigung oder Verzögerung solcher Vorgänge hervorzurufen. Diese Definition würde allerdings eine bedeutende Denkschwierigkeit bieten, wenn in dem Vordersatz ausgesprochen worden wäre, daß katalytische Substanzen chemische Prozesse einzuleiten vermögen; ihr Einfluß erstreckt sich aber ausschließlich auf die Geschwindigkeit, mit welcher sie in einer Zeitperiode verlaufen.

In einzelnen Fällen ist allerdings der Nachweis von Zwischenreaktionen gelungen, z. B. bei der Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd durch Stickstoffhyperoxyd als katalytische Substanz, deren Dazwischentreten die Beschleunigung zu verdanken ist; insbesondere dürfte in Bezug auf den Schwefelsäurekontaktprozeß<sup>30)</sup> das Studium der Bedingungen und Eigenschaften, welche einen Stoff für den Anhydridprozeß als Kontaktmasse brauchbar machen, neben praktischen Vorteilen theo-

retische Aufschlüsse versprechen. Auch die Reaktionen, bei welchen zuerst die Wirkung katalytischer Stoffe und zwar der Säuren bekannt wurde, die Inversion des Rohrzuckers<sup>31)</sup> und die Umwandlung der Stärke in Zucker und Gummi, lassen insofern eine Zwischenreaktion erkennen, als aus dem Hydroxylon des Wassers und dem Wasserstoffion der Säure nicht dissoziiertes, aber sehr reaktionsfähiges Wasser, da es sich in statu nascendi befindet, gebildet wird. Die katalytischen Stoffe üben hier also nur eine Art Überträgerwirkung aus. Im allgemeinen wird aber die Definition von Ostwald davor schützen, an diese interessanten und technisch so wichtigen Vorgänge rein spekulative Theorien, wie es die Anstoßhypothese war, zu knüpfen und damit in die Fortschritte ihrer technischen Verwertung Verwirrung zu tragen.

## V.

Wahrscheinlich werden auch die physikalisch-chemischen Gesetze zur Aufklärung der neu entdeckten Eigenschaften an verschiedenen Verbindungen des Urans, Thoriums, Bleis und Wismuts beitragen können, welche unter dem Namen der „Radioaktivität“ zusammengefaßt werden.

Abgesehen von der physikalischen Seite dieser Angelegenheit ist hier die Frage zu entscheiden, ob die als Elemente bezeichneten Stoffe, z. B. Radium und Polonium wirklich den Charakter derselben haben oder nur induziert aktiv sind. Allerdings geben die als neue Elemente angesprochenen Stoffe die charakteristischen Reaktionen der gewöhnlichen Metalle und der aus Thoriumverbindungen durch Fällen der Lösungen mit Ammoniak abgeschiedene Bestandteil, welcher alle radioaktiven Eigenschaften, z. B. das Durchdringungsvermögen in verstärktem Maße besitzt, zeigt keine abweichenden, bestimmten Reaktionen. Auch die neueren Untersuchungen von Markwald<sup>32)</sup> haben über diese Punkte noch nicht völlige Klarheit verbreitet: derselbe konnte wohl nachweisen, daß Antimon aus seiner Chloridlösung durch radioaktives Wismut niedergeschlagen wird, daß der als Polonium vermutete Grundstoff oft noch „negativer“ als Antimon sich verhält, daß aber letzteres noch Beimengungen von Bi, Pb, Sb, Vd besitzt. Während die physikalischen Eigenschaften dieses Stoffes, wie seine Wirkung auf das Elektroskop, die photographische Platte und auf den Leuchtschirm, auf den Diamant in inten-

<sup>30)</sup> Z. f. angew. Ch. 15. 809—11. Chem. C. 1902 II. 11.

<sup>31)</sup> Ztschr. phys. Chem. 1902. 41. 22: über die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Reaktionen.

<sup>32)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 26, 895.

siver Weise konstatiert werden konnten, lassen sich besonders charakterisierte chemische Kennzeichen, welche einem neuen Grundstoff angehören könnten, nicht wahrnehmen. Aber es sind schon einige Unterschiede in den chemisch-physikalischen Eigenschaften erkannt worden. So ist das durch mehrfache Fraktionierung erhaltene radioaktive Blei, mit dem Namen Actinium als Grundstoff bezeichnet, in allen wesentlichen Eigenschaften dem gewöhnlichen Blei sehr ähnlich; unterscheidet sich aber von ihm durch die leichtere Zersetzbarkeit des Sulfids durch Salzsäure, die Löslichkeit des Chlorids in verdünnten Natriumchloridlösungen und die Unzerlegbarkeit des Chromats durch verdünnte Schwefelsäure.

Auch über den Punkt sind die Ansichten noch geteilt, ob die Wirkung der radioaktiven Stoffe, welche sich an anderen Stellen als optische oder elektrische bemerkbar machen, durch energetische oder stoffliche Übertragungen hervorgerufen werden.

In Bezug auf die Frage, ob die Radioaktivität eine Funktion des Atoms oder des Moleküls ist, haben neuerliche Untersuchungen<sup>33)</sup> ergeben, daß das erstere der Fall ist. Denn Uran und Thorium besitzen ganz unabhängig vom molekularen Zustande diese Eigenschaft, ersteres auch im elementaren. Da wohl nun mit einiger Berechtigung vermutet wird, daß sich die Metalle — im Gegensatz zu den Metalloiden — im atomigen Zustand befinden, so erscheint es auffallend, daß nicht auch den anderen radioaktiven Stoffen diese Eigenschaft im elementaren Zustande zukommt. Andererseits läßt das wiederum die Vermutung hervortreten, daß dennoch die Radioaktivität ganz bestimmten Grundstoffen, welche bisher noch nach keiner Methode isoliert werden konnten, zugeschrieben werden muß.

Endlich üben radioaktive Stoffe, z. B. Radiumpräparate in gewissen Beziehungen die gleiche Wirkung wie die X-Strahlen aus; betreffs des Leuchtens von Gasen übertreffen die ersteren an Intensität derselben die X-Strahlen. So leuchtet eine Röhre, welche auf elektrische Schwingungen noch nicht reagiert, wenn ein Radiumpräparat genähert wird<sup>34)</sup>. Dieses Verhalten dürfte einen Rückschluß auf diese beiden Strahlungsgattungen und eine Vermutung auf die stoffliche Natur der X-Strahlen gestatten. Nernst<sup>35)</sup> hat im Anschluß an die von Helmholtz im Jahre

1881 in seiner Faraday-Rede geäußerten Ansicht von der stofflichen Natur der Elektrizität in Beziehung auf die Strahlungen radioaktiver Stoffe der Vermutung Raum gegeben, daß sie einem chemischen Prozesse, welcher etwa darin bestände, daß das freie Elektron mit einem bestimmten Dissoziationsdruck, der sich in der lebendigen Kraft des fortgeschleuderten freien Elektrons äußern würde, ihre Entstehung verdanken.

Damit dürfte die Brücke gefunden sein, welche von den energetischen Äußerungen der Materie zu ihren stofflichen Eigenschaften hinüberleitet, und die Elektronenlehre dürfte dazu beitragen, daß die Grenzen zwischen Chemie und Physik noch mehr wie bisher verschmolzen werden.

## VI.

Wie das periodische System, dessen Ausbau immer weiter gefördert wird, als Führer und Wegweiser durch die Reihen der Grundstoffe gedient hat, so ist in letzter Zeit die Elektroaffinität als Grundlage für die Klassifikation der anorganischen Verbindungen hergestellt worden. Zugleich soll damit ein Schlüssel für die Lösung der Aufgabe der verschiedenen großen Lösungstensionen der gesamten anorganischen Verbindungen in die Hand gegeben werden. Das Prinzip der Elektroaffinität umfaßt im wesentlichen folgende Sätze: Jedes Atom oder auch Atomgruppe hat eine bestimmte Affinität zu der elektrischen Ladung, welche sie in Ionenform besitzt. Dieselbe wird als Elektroaffinität oder Haftintensität bezeichnet. Als Maß der Elektroaffinitäten der einzelnen Ionen können die Zersetzungsspannungen angesehen werden. An diese Annahme schließt sich die weitere, daß alle Einzelionen hervorbringende Stoffe wie Metalle oder Halogene eine in Bezug auf die Produktion ihrer Ionen annähernd gleiche Löslichkeit haben. Die Lösungstension eines Stoffes ist um so größer, je größer die Elektroaffinität ihrer beiden Ionen ist; indessen genügt eine sehr große Affinität eines Ions, um für sich allein einen sehr großen Lösungsdruck hervorzurufen, wodurch schon eine wesentliche Einschränkung des obigen Grundgesetzes bedingt ist. Ferner sind komplexe Ionen um so stabiler, je kleiner die Elektroaffinitäten der Ionen des sogenannten Neutralteiles und des einfachen Ions sind; und schließlich ist die Elektroaffinität des komplexen Ions größer als die des einfachen<sup>36)</sup>.

<sup>33)</sup> Ztschr. phys. Chem. XLII, 1902, 105.

<sup>34)</sup> Z. phys. Chem. 41, 101—2, 1902. Chem. C. II, 4, 1902.

<sup>35)</sup> W. Nernst, Vortrag. Über die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien f. die Chemie.

<sup>36)</sup> Ztschr. phys. Chem. 1899, 32, 182. Abegg und Bodländer, Ztschr. phys. Chem. Referate 1902, XII. 377.

Wie sich nun bei dem periodischen System als Klassifikation der Elemente Unvollkommenheiten herausgestellt haben, so sind auch in Bezug auf das Prinzip der Elektroaffinität als Klassifikation der anorganischen Verbindungen Tatsachen bekannt geworden, welche sich mit den theoretischen Schlüssen desselben nicht vereinigen lassen<sup>37)</sup>.

So besitzen die Nitrate von acht zweiwertigen Metallen, deren Zersetzungsspannungen sehr von einander abweichen, Löslichkeiten von derselben Größenordnung. Kupfer, Nickel, Cadmium und Zink stehen einander nahe betreffs ihrer Eigenschaft, komplexe Ionen mit Ammoniak zu bilden, obwohl ihre Zersetzungsspannungen untereinander sehr verschieden sind. Baryum, welches trotz seiner größeren Elektroaffinität geringer lösliche Salze als das Zink bildet, hat nur eine sehr geringe Tendenz zur Bildung komplexer Ionen, während Zink dazu eine starke Vorliebe besitzt. In Bezug auf das Thallium besteht zwar ein der Theorie nach gewünschter Parallelismus zwischen Elektroaffinität und Lösungsdruck; dagegen hat es fast gar keine Tendenz zur Bildung komplexer Kationen oder Anionen. Endlich steht die Tatsache mit der Theorie in Widerspruch, daß stark dissoziierte Doppelsalze wie die Alaune und Doppelcäsiumhaloide meistens eine geringere Lösungstension als die Komponenten besitzen; theoretisch müßten entsprechend dem größeren Betrage der Elektroaffinität diese Salze mit größerer Löslichkeitseigenschaft verknüpft sein. Diese von Locke erhobenen Einwände sind nicht ohne Erwiderung seitens der Forscher, welche das Prinzip der Elektroaffinität aufgestellt haben, geblieben, doch haben die letzteren, Abegg und Bodländer, zugegeben, daß die Elektroaffinität allein nicht ausreicht, um die Löslichkeit eines Salzes zu bestimmen, und daß das Löslichkeitsprodukt des letzteren außer von der Elektroaffinität der Ionen auch von der „Natur“ des festen Stoffes abhängig ist.

Wenn nun auch nicht zu verkennen ist, daß das Prinzip der Elektroaffinität Lücken und Mängel aufweist, so darf nicht unberücksichtigt bleiben, daß das von seiner Einseitigkeit herrührt; denn es sind die Zersetzungsspannungen und Haftintensitäten und die daraus abgeleiteten Lösungstensionen der einzelnen, gewöhnlichen und komplexen Ionen nur gegen das am stärksten ionisierende Lösungsmittel, das Wasser, und nicht gegen andere anorganische oder organische Lösungsmittel in Betracht gezogen worden, sodaß

dem so entworfenen Überblick eine gewisse Einseitigkeit nicht abzusprechen ist.

Ferner kann die Phasenregel von Gibbs auf mannigfache Reaktionen zur Anwendung gebracht werden, — sie bildet gewissermaßen eine Ergänzung des Massenwirkungsgesetzes — auf die Bildung des Chlorhydrates, Zersetzung des Calciumcarbonates, auf die Umwandlung des Paracyans in Cyan, auf die Verdampfungserscheinungen, auf die Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten, also sowohl auf chemische wie physikalische Eigenschaften der Stoffe. Und in der Tat läßt sich bei manchen derselben, welche jetzt meist noch getrennt behandelt werden, ein strenger Unterschied kaum aufrecht erhalten. Beispielsweise ist die bisher zu den chemischen Eigenschaften gezählte ungleiche Lösungstension der verschiedenen Salze, worauf beinahe die ganze qualitative und quantitative Analyse sich aufbaut, eine Eigenschaft, welche ganz analog der Dichte, der Farbe, der Drehung der Polarisationssebene, der Leitfähigkeit ist<sup>38)</sup>.

Dabei ist noch eine andere Frucht in Bezug auf die Behandlungsart der Lehren der anorganischen Chemie und auf den Unterricht gezeitigt worden.

Die Darstellungsweise derselben, welche bisher nach althergebrachtem, das Gedächtnis beträchtlich belastenden und daher ermüdenden Gebrauch in einer Aufzählung und Nebeneinanderreihung der einzelnen Tatsachen bestand, ist durch eine die Ursachen derselben aufsuchende und sie untereinander verknüpfende Lehrmethode abgelöst worden<sup>39)</sup>.

So ist denn der Einfluß nicht nur der Dissoziationstheorie, sondern der physikalisch-chemischen Gesetze in ihrer Gesamtheit schon bisher in der mannigfaltigsten Weise in dem Lehrgebiet der anorganischen Chemie zur Geltung gekommen.

### Zur Bildung des Chlorkalks.

(Antwort an Herrn Förster.)

Von F. Winteler.

Eine Entgegnung, welche Förster meinen Ausführungen in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> zu teil werden läßt, möchte ich nicht ohne Kommentar lassen. Meine Ausführungen hatten zur Grundlage den mir von Förster in der Zeitschr. f. Elektrochemie gemachten Vorwurf: „Merkwürdigerweise werden in der letzten Arbeit (von Winteler) manche Tatsachen bezüglich der Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat

<sup>37)</sup> Amer. Chem. Journ. 27, 105, 1902. Z. phys. Chem. Ref. 1902 XLI, 377.

<sup>38)</sup> Conf. D. Bankroft Phys. Chem. 6, 106 1902.

<sup>39)</sup> Ztschr. anorg. Chem. F. W. Küster 1902.

<sup>1)</sup> 1903, Heft 2.