

Anorganische Chemie

von

Dr. Dr. h. c. Wilhelm Klemm
o. Professor an der Universität Münster

Vierzehnte Auflage

Mit 34 Abbildungen



Sammlung Göschen Band 37/37a

Walter de Gruyter & Co · Berlin 1967

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag,
Verlagsbuchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.



Copyright 1967 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung — J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung — Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp., Berlin 30. — Alle Rechte, einschl. der Rechte der Herstellung von Photokopien und Mikrofilmen, von der Verlagshandlung vorbehalten. — Archiv-Nr. 7762677. — Satz u. Druck: Walter de Gruyter & Co., Berlin 30. — Printed in Germany

Inhalt

	Seite
I. Einleitung	5
II. Qualitatives über die Zusammensetzung des Wassers	11
III. Gasgesetze	18
IV. Quantitatives über die Zusammensetzung des Wassers	20
V. Wasserstoff und Sauerstoff	27
VI. Ozon und Wasserstoffperoxid	35
VII. Die Zusammensetzung der Luft	36
VIII. Aggregatzustände; die Verflüssigung von Gasen	40
IX. Atom- und Molekulargewicht. Anhang: Das absolute Gewicht der Atome	44
X. Stöchiometrische Wertigkeit	52
XI. Thermochemie	55
XII. Chlor und Chlorwasserstoff	58
XIII. Säuren, Basen, Salze. Vorbemerkung: Zusammenstellung der Elementsymbole	61
XIV. Theorie der elektrolytischen Dissoziation	66
XV. Die Ionen-Bindung	74
XVI. Sauerstoffverbindungen des Chlors	81
XVII. Brom, Jod und Fluor; Übersicht über die Halogene	86
XVIII. Schwefel	93
XIX. Selen und Tellur; Übersicht über die Chalkogene	104
XX. Das Perioden-System der Elemente	106
XXI. Stickstoffgruppe	109
XXII. Abhängigkeit der Gleichgewichte von äußeren Bedingungen	125
XXIII. Kohlenstoff	139
XXIV. Silicium und Bor. Anhang: Kolloide Lösungen	153
XXV. Der Aufbau der Atome; Bindungsarten	158
XXVI. Alkalimetalle	177
XVII. Erdalkali- und Erdmetalle	186
XXVIII. Elemente der Gruppen Ib bis IV b	198
XXIX. Elektrochemie	206
XXX. Die Übergangselemente	214
XXXI. Tensions- und thermische Analyse	227
XXXII. Technisches Eisen	236
Autoren-Register	244
Sachregister	245

Lehrbücher der Anorganischen Chemie

Als Lehrbücher seien genannt:

- A. F. Holleman-E. Wiberg, Lehrbuch d. Anorg. Chemie. 57.—70. Aufl., Berlin 1964.
- H. Remy, Lehrbuch der Anorg. Chemie (2 Bände). 12. Aufl., Leipzig 1965/67.
- U. Hofmann u. W. Rüdorff, Anorg. Chemie. 18. Aufl., Braunschweig 1965.

Werke geringeren Umfangs:

- H. Remy, Grundriß der Anorg. Chemie. 13. Aufl., Leipzig 1964.
- I. Remsen-H. Reihlen-G. Rienäcker, Einleitung i. d. Studium d. Chemie. Dresden u. Leipzig, 21. Aufl., 1960.
- G. Jander u. H. Spandau, Kurzes Lehrbuch d. Anorg. u. Allgem. Chemie. 6. Aufl., Berlin 1960.
- G. Schwarzenbach, Allgem. u. Anorg. Chemie. 5. Aufl. in Vorbereitung, Stuttgart.
- L. Pauling, Chemie, eine Einführung. Übersetzt u. bearb. v. F. Helfferich. 6. Aufl., Weinheim 1965.
- E. Thilo, Anorg. Chemie in Frage u. Antwort. 13. Aufl., Leipzig 1964.

Lehrbücher in englischer Sprache:

- R. B. Heslop u. P. L. Robinson, Inorg. Chemistry, A guide to Advanced Study. 2. ed., Amsterdam, London, New York, Princeton 1963.
- F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Advanced Inorg. Chemistry. New York, London 1962; Deutsche Übersetzung in Vorbereitung.

I. Einleitung

Die chemische Wissenschaft beschäftigt sich mit dem stofflichen Aufbau der Umwelt. Es gilt, die hier auftretende Mannigfaltigkeit zu ordnen, die Vielheit der Erscheinungen auf einfache Begriffe zurückzuführen und so dem Verständnis näher zu bringen. Ferner gestattet die Beherrschung der hier geltenden Naturgesetze, Stoffe, die für den Menschen nützlich sind, aus anderen herzustellen. Zur Lösung der Aufgaben der Chemie müssen vielfach auch physikalische Methoden herangezogen werden; die gegenseitige Durchdringung von Chemie und Physik ist im Laufe der Zeit eine so innige geworden, daß sich eine scharfe Abgrenzung zwischen beiden kaum noch geben läßt.

Zur Lösung ihrer Aufgaben besitzt die Chemie zwei Haupt-Untersuchungsmethoden: Einmal die Zerlegung der oft sehr verwickelt aufgebauten Stoffe in einfachere, die Analyse; zum anderen den Wiederaufbau dieser Stoffe aus den so gewonnenen einfacheren Bruchstücken, die Synthese. Es ist keineswegs gesagt, daß man bei derartigen Analysen und insbesondere bei chemischen Synthesen nur zu solchen Substanzen kommen kann, die in der Natur bereits vorhanden sind; es lassen sich vielmehr auch außerordentlich viele neue Stoffe herstellen, die in der Natur noch nicht aufgefunden wurden und zum Teil für den Menschen von größtem Nutzen sind (Metalle wie Aluminium, Magnesium und Zink, fast alle Legierungen, Düngemittel, keramische Stoffe, Farbstoffe, Heilmittel, Sprengstoffe, Kunststoffe usw.). Die „chemische Industrie“ ist in Deutschland, dank der gründlichen wissenschaftlichen Ausbildung der deutschen Chemiker, hoch entwickelt.

Bei einer ganz oberflächlichen Sichtung der auf der Erde vorhandenen Stoffe lassen sich sofort zwei Gruppen unterscheiden: Bestandteile der belebten Natur (Tiere und Pflanzen) auf der einen, der unbelebten, des Mineralreiches, auf der anderen Seite. Dementsprechend teilt man ein in organische und anorganische Chemie. Diese zunächst nicht sehr tief begründet erscheinende Einteilung hat sich durchaus bewährt; den inneren Grund hierfür werden wir später (vgl. Kap. XXIII) besprechen.

Chemische Literatur. Es sei schon an dieser Stelle einiges über die chemische Literatur mitgeteilt. Der einzelne Forscher berichtet über die Ergebnisse seiner Untersuchungen in einer wissenschaftlichen Zeitschrift, von denen — als für die anorganische Chemie besonders wichtig — genannt seien: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Chemische Berichte, Journal of the American chemical Society, Inorganic Chemistry, Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, Journal of the Chemical Society (London), Journal für anorganische Chemie (russisch). Zusammenfassende Berichte über bestimmte Gebiete sowie besonders rasch veröffentlichte Kurzmitteilungen findet man in der „Angewandten Chemie“, den „Naturwissenschaften“ und der „Nature“. Insgesamt gibt es einige tausend Zeitschriften in der Welt von ganz oder teilweise chemischem Inhalt. Daher hat man „Referatenorgane“ geschaffen, die wöchentlich in systematischer Anordnung Kurzberichte über Zeitschriftenaufsätze geben; genannt seien das „Chemische Zentralblatt“ und „Chemical Abstracts“. Das Wichtigste sind bei diesen die Jahres- bzw. Fünfjahresregister. Systematisch geordnet findet man alle bisher erhaltenen Ergebnisse in „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“ (bzw. für die organische Chemie: Beilsteins Handbuch der organischen Chemie). Schließlich gibt es kürzer gefaßte Handbücher und zahlreiche Lehrbücher; die wichtigsten von diesen sind auf S. 4 zusammengestellt.

Homogene und heterogene Systeme. Bei einer weiteren Betrachtung der Stoffe, die uns begegnen, fällt sofort auf, daß viele Stoffe durch ihre ganze Masse aus einheitlichem Material aufgebaut sind. Man kann bei ihnen weder mit dem Auge noch mit dem Mikroskop äußere Verschieden-

heiten erkennen. Solche Stoffe nennt man gleichteilig oder homogen. Beispiele hierfür sind Wasser, Glas, Messing usw. Im Gegensatz zu den homogenen Körpern stehen die inhomogenen oder heterogenen, die ungleichmäßig aufgebaut sind und auf mechanischem Wege getrennt werden können. So ist mit Sand versetztes Wasser ein heterogenes System; wir können hier die Bestandteile durch Abgießen der Flüssigkeit leicht trennen. Andere Beispiele für heterogene Stoffe sind Granit oder mit Eisstückchen versetztes Wasser. Das letzte Beispiel zeigt, daß der Begriff heterogen nicht notwendig besagt, daß stofflich Verschiedenes vorliegen muß; denn die Bestandteile (die „Phasen“) sind ja hier flüssiges und festes Wasser. Ebenso falsch wäre es aber auch anzunehmen, daß ein homogener Körper stofflich immer nur aus einem Bestandteil bestände. Z. B. ist Zuckerwasser homogen, obwohl es aus mehreren Stoffen (Zucker und Wasser) hergestellt ist.

Trennung von heterogenen Gemischen. Liegt ein heterogenes System vor, so ist ein erster Schritt zur Zerlegung oft leicht. So kann man Systeme aus einer Flüssigkeit und einem festen Stoff angenähert durch Abgießen (Dekantieren), vollständiger durch Filtrieren trennen. Schwieriger ist die Trennung von Gemischen fester Stoffe, z. B. das „Aufbereiten“ von Erzen.

Eine Trennung durch Auslesen ist meist praktisch nicht durchführbar; infolgedessen verwendet man in der Regel andere Methoden. Z. B. kann man Unterschiede des spezifischen Gewichtes ausnutzen (Schlämmen, Trennung von Spreu und Weizen durch den Wind, Zentrifugieren usw.). Ferner kann man die verschiedene Benetzbarkeit heranziehen. Als ein technisch in der Neuzeit wichtig gewordenes Verfahren sei hier das Schaumschwimmverfahren („Schwimm-Aufbereitung“, „Flotation“) genannt, bei dem sich die schlecht benetzbaren Bestandteile eines zerkleinerten Erzgemisches im künstlich erzeugten Schaum ansammeln, während die gut benetzbaren am Boden zurückbleiben. Durch Zugabe sehr kleiner Mengen geeigneter Stoffe, die an der Oberfläche fester

Teilchen selektiv angelagert („adsorbiert“) werden, kann man die Unterschiede in der Benetzbarkeit noch verstärken bzw. überhaupt erst hervorrufen, so daß auch so ähnliche Stoffe wie Natriumchlorid und Kaliumchlorid (vgl. S. 178) bei der Aufbereitung durch Flotation getrennt werden können. Besonders wichtig sind Unterschiede der Löslichkeit. Will man z. B. mit Gestein verunreinigtes Salz von diesem trennen, so kann man es mit Wasser herauslösen. Diese Methode wird in sehr großem Umfange angewendet.

Trennung homogener Gemische; der Begriff des reinen Stoffes. Mit solchen grob-mechanischen Trennungen ist meist noch nicht viel gewonnen. Der nächste Schritt ist der, zu einem „reinen Stoff“ zu gelangen. Was man darunter versteht, sei am Beispiel des Wassers beschrieben. Daß dies je nach seiner Herkunft verschieden ist, ist allgemein bekannt. So unterscheidet man ja Regen-, Leitung-, Meerwasser, ferner hartes und weiches Wasser usw. Die Unterschiede sind darin begründet, daß die verschiedenen Wasserarten verschiedene Mengen und verschiedene Arten fremder Stoffe gelöst enthalten, also vom Standpunkte des Chemikers aus¹⁾ in verschiedener Weise verunreinigt sind. Man erkennt das Vorliegen eines chemisch unreinen Stoffes unter anderem beim Erstarren und Sieden. Bei einem reinen Stoff erfolgt das Erstarren der gesamten Flüssigkeit bei genau der gleichen Temperatur. Beim Leitungswasser ist dies jedoch nicht der Fall; messen wir mit einem genügend empfindlichen Thermometer unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln, so stellen wir fest, daß das Erstarren etwas unter 0° Cels. beginnt und daß beim Fortschreiten des Festwerdens die Temperatur dauernd etwas absinkt. (Näheres vgl. Kapitel XXXI.) Ähnlich ist es beim Verdampfen; während reines Wasser bei 760 mm Quecksilberdruck bei 100° restlos

¹⁾ Der Begriff „chemisch rein“ hat beim Wasser nichts mit der üblichen Bezeichnung „reines Wasser“ zu tun. Ein gutes Trinkwasser muß gewisse Stoffe gelöst enthalten. Ganz reines Wasser ist zum Trinken ungeeignet.

verdampft, beginnt bei Leitungswasser das Sieden erst etwas über 100° , und die Siedetemperatur steigt während des Verdampfens dauernd an.

Es ist beim Wasser leicht, zu einem für die meisten Zwecke hinreichend reinen Präparat zu kommen; man braucht das Wasser nur zu destillieren¹⁾, d. h. es zu verdampfen und das Verdampfte wieder zu verdichten (kondensieren); es bleiben dann die gelösten Fremdstoffe zurück, und man erhält im Kondensat ein praktisch reines „destilliertes“ Wasser.

Solche Destillationen pflegt man in einer der Abb. 1 entsprechenden Anordnung durchzuführen. Besonders hingewiesen sei auf den Kühler nach Liebig²⁾. Das wesentliche hierbei ist die Verwendung des bei wissenschaftlichen und technischen Appa-

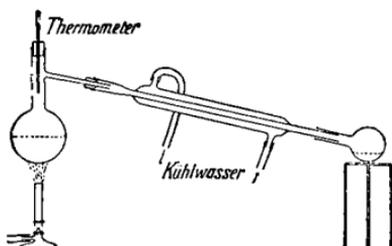


Abb. 1. Destillation

raturen immer wieder benutzten „Gegenstromprinzips“. Das Kühlwasser wird so geleitet, daß es beim Eintritt in die Apparatur zur endgültigen Kühlung der vorher schon weitgehend abgekühlten Teile des Destillates dient. Während des Durchströmens durch den Kühler erwärmt sich dann zwar das Kühlwasser etwas, das ist aber unwesentlich, denn zur Kondensation des ersten heißen Dampfes genügt auch etwas wärmeres Wasser.

Das durch genügend vorsichtige Destillation erhaltene Wasser zeigt die Eigenschaften eines reinen Stoffes: der Erstarrungspunkt ist konstant, d. h. unabhängig davon, wieviel bereits erstarrt ist; er beträgt $0,000^{\circ}$ Cels. Auch die Siedetemperatur ist unabhängig von der verdampften Menge, sie beträgt bei 760 mm Quecksilberdruck (torr.)

¹⁾ Bei der Destillation handelt es sich also um den Übergang: flüssig-gasförmig-flüssig. Den entsprechenden Übergang: fest-gasförmig-fest bezeichnet man als Sublimation.

²⁾ Justus von Liebig lebte 1803—1873. Er ist u. a. der Schöpfer der künstlichen Düngung und führte den praktischen Laboratoriumsunterricht für die Chemie-Studierenden ein.

100,000° Cels.¹⁾ Daß wirklich reines Wasser vorliegt, zeigt sich unter anderem darin, daß beliebig oft wiederholtes Destillieren immer wieder zu einem Kondensat mit völlig gleichen Eigenschaften führt, auch wenn man die empfindlichsten Untersuchungsmethoden anwendet. Dabei ist es gleichgültig, ob man von See-, Leitungs- oder Regenwasser ausgeht.

Das ist allerdings nur so lange richtig, als man nicht extreme Ansprüche an die Reinheit stellt. Einmal ist es gar nicht so einfach, ein Wasser herzustellen, das gar keine Gase gelöst enthält. Ferner ist es kaum möglich, ein Gefäßmaterial zu finden, das sich nicht wenigstens in Spuren in Wasser löst. Eine besondere Komplikation ist durch die Entdeckung des sogenannten „schweren Wassers“ entstanden; vgl. dazu Kapitel XXV.

Reines Wasser kann man auch dadurch gewinnen, daß man gewöhnliches Leitungswasser teilweise erstarren (kristallisieren) läßt und dann Eis und nicht erstarrte Flüssigkeit trennt. Dieses Eis, das natürlich noch mit etwas „Mutterlauge“ benetzt ist, läßt man erneut schmelzen und das so erhaltene, schon sehr salzarme Wasser wieder teilweise erstarren usw. Man erhält so schließlich eine geringe Menge von Wasser, das auch bei empfindlichen Prüfungen keinen Unterschied gegenüber dem durch Destillation gereinigten zeigt. Zur Prüfung, ob wirklich ein reiner Stoff vorliegt, muß man in jedem einzelnen Falle verschiedene Reinigungsmethoden anwenden; erst wenn alle Methoden zu dem gleichen Endprodukt führen, kann man sicher sein, daß ein reiner Stoff vorliegt.

Das Auskristallisieren des reinen Lösungsmittels, wie es eben beschrieben wurde, erfolgt in der Regel nur bei sehr verdünnten Lösungen. Aus konzentrierten Lösungen kristallisiert der gelöste Stoff aus²⁾; dabei kann man die Menge des Lösungsmittels durch Verdampfen oder Verdunsten vermindern, bis die Löslichkeits-

¹⁾ Schmelz- und Siedepunkt des reinen Wassers dienen bekanntlich als Grundlage der Celsius-Skala. Die Anzahl der Nullen gibt an, wie genau diese Fixpunkte reproduzierbar sind.

²⁾ Vgl. dazu Kapitel XXXI, Abb. 28.

II. Qualitatives über die Zusammensetzung des Wassers 11

grenze überschritten wird. Man kann aber auch die Temperatur-Abhängigkeit der Löslichkeit ausnutzen. So löst sich z. B. Kalisalpeter in heißem Wasser viel besser als in kaltem. Sättigt man also heißes Wasser mit Kalisalpeter, so scheidet sich dieser zum größten Teile beim Abkühlen in fester Form wieder aus; nur wenig bleibt in der kalten Lösung, der sogenannten „Mutterlauge“. Der so umkristallisierte Stoff enthält in der Regel weniger Verunreinigungen als vorher.

II. Qualitatives über die Zusammensetzung des Wassers

Zerlegung durch elektrische Energie (Elektrolyse).

Wenn so ein reiner Stoff, hier also reines Wasser, gewonnen ist, fragen wir, ob er sich in stofflich einfachere Bestandteile zerlegen läßt. Es ist ohne weiteres klar, daß eine solche Zerlegung in der Regel eine Energie-Zufuhr erfordert; denn wären diese Bestandteile nicht durch starke Kräfte verbunden, die erst überwunden werden müssen, so würde ja von selbst Zerfall eintreten¹⁾. In besonders durchsichtiger Form kann diese Energie-zufuhr auf elektrischem Wege erfolgen. Legt man bei dem in Abb. 2 dargestellten Apparat bei A eine positive, bei B eine negative Spannung an, so zersetzt sich das Wasser²⁾, und es bilden sich an den Elektroden Gase, die sich bei C und D ansammeln, und zwar bildet sich bei D doppelt soviel wie bei C. Es sind also hier durch Zufuhr von Energie aus dem flüssigen Wasser zwei neue, gas-

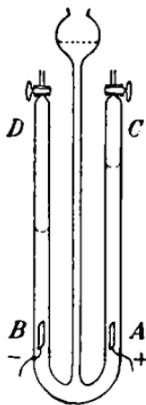


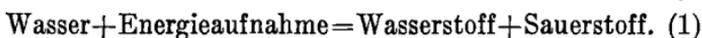
Abb. 2.
Wasserzersetzung

¹⁾ Es gibt aber auch Stoffe, die unter Energieabgabe zerfallen: „instabile“ Stoffe. Dazu gehören z. B. die Explosivstoffe, bei denen die Auslösung dieser freiwilligen Zersetzung u. U. schon durch geringfügige äußere Anlässe, z. B. durch Schlag, erfolgen kann.

²⁾ Der Versuch läßt sich mit hinreichender Geschwindigkeit nur durchführen, wenn dem Wasser etwas Säure, Lauge oder gewisse Salze zugesetzt werden, da reines Wasser den Strom praktisch nicht leitet (vgl. dazu Kap. XIV). Für die Zersetzung des Wassers selbst ist dieser Zusatz ohne Einfluß.

12 II. Qualitatives über die Zusammensetzung des Wassers

förmige Bestandteile entstanden, das Wasser ist zerlegt worden. Beide Gase sind farblos, aber stofflich verschieden. Das bei C aufgefangene bringt einen glühenden Span zum Aufflammen, brennt aber selbst nicht; das andere Gas dagegen ist brennbar, unterhält aber die Verbrennung nicht. Dieses zweite Gas nennt man, da es aus dem Wasser entstanden ist, Wasserstoff, während das erstere aus Gründen, die wir erst S. 62/63 besprechen werden, Sauerstoff genannt wird. Der beschriebene Versuch liefert uns also die Gleichung:



Der Elementbegriff. Es entsteht die Frage, ob Wasserstoff und Sauerstoff noch weiter zerlegbar sind. Alle Versuche hierzu sind mißlungen, so daß man heute mit großer Sicherheit sagen kann, daß diese Zerlegung nicht möglich ist¹⁾. Derartige nicht mehr zerlegbare Bestandteile der Materie, aus denen sich die ungeheure Zahl aller anderen Stoffe aufbauen läßt, bezeichnet man nach Robert Boyle²⁾ als Elemente.

Nicht immer hat der Elementbegriff diese Bedeutung gehabt. Die griechischen Philosophen haben über den Aufbau der Stoffwelt verschiedene, z. T. miteinander nicht vereinbare Ansichten entwickelt. Demokrit nahm z. B. schon die Existenz von kleinsten, nicht mehr teilbaren Atomen an; diese Vorstellung wurde zwar immer wieder herangezogen, ist aber erst zu Beginn des 19. Jahrhunderts für die Chemie fruchtbar geworden. Eine sehr große — wir müssen heute sagen unheilvolle! — Bedeutung hat die Elementenlehre von Empedokles und Aristoteles gewonnen. Danach kann eine gleichsam eigenschaftslose Materie je zwei von den Eigenschaften: warm und kalt sowie trocken und feucht annehmen: kalt und trocken entspricht der Erde, kalt und feucht dem Wasser, warm und feucht der Luft und warm und trocken dem Feuer. Sieht man von dem Feuer — dem man bis ins 18. Jahrhundert stoffliche Natur zugeschrieben hat! — ab, so handelt es

¹⁾ Dies gilt allerdings nur so lange, als man nicht mit Energie von anderer Größenordnung arbeitet; dann ist nämlich noch eine Aufteilung in die Urbestandteile der Materie: Protonen, Neutronen, Elektronen usw. möglich; vgl. dazu Kapitel XXV. Vgl. ferner das in diesem Kapitel über „Isotope“ Angeführte.

²⁾ Dieser hervorragende englische Naturforscher lebte von 1627 bis 1691.

II. Qualitatives über die Zusammensetzung des Wassers 13

sich bei diesen Elementen im wesentlichen um die Aggregatzustände fest, flüssig, gasförmig. Die Alchemisten betrachteten dann als Elemente Quecksilber, Schwefel und Salz. Auch das Phlogiston (vgl. S. 33) war eigentlich ein Element im Sinne der Lehre von Aristoteles. Erst nach einer Entwicklung von fast zwei Jahrtausenden hat sich der alte Elementbegriff in den heutigen gewandelt.

Die Zahl der Elemente, die man bisher in der Natur gefunden hat, beträgt etwa 90 (vgl. dazu die Tabelle 1, Kap. XIII). Man kann mit großer Sicherheit sagen, daß weitere beständige Elemente nicht existieren¹⁾.

Die Synthese von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff. Ist nun der durch Gleichung (1) dargestellte Vorgang umkehrbar, d. h. gilt auch die Gleichung:

Wasserstoff + Sauerstoff = Wasser + Energieabgabe? (2)

Beim Mischen der beiden Gase ereignet sich nichts, wohl aber wenn wir dieses Gemisch lokal erwärmen oder einen elektrischen Funken durchschlagen lassen. Man beobachtet dann als Folge der chemischen Vereinigung der beiden Gase zu Wasserdampf eine Explosion. War das Gemisch in einem Glaskölbchen aufbewahrt, so wird dieses mit äußerst scharfem Knall zersprengt. Man bezeichnet daher Gemische von Wasserstoff mit Sauerstoff oder Luft (Luft besteht etwa zu einem Fünftel aus Sauerstoff, vgl. Kap. V) als Knallgas.

Gefahrlos läßt sich die Vereinigung der beiden Gase in einem Gebläsebrenner durchführen (Abb. 3). Die Gase kommen hier erst an der Mündung miteinander in Berührung, so daß die chemische Umsetzung nur an dieser Stelle erfolgen kann. Mit einer solchen Knallgasflamme werden Temperaturen von mehr als 2000° erzeugt, so daß man Porzellan, Platin, Bergkristall usw. schmelzen kann. Die gemäß Gleichung (1) in das System hineingeschickte elektrische Energie tritt also bei der Vereinigung der Gase als Wärmeenergie wieder in Erscheinung, aber

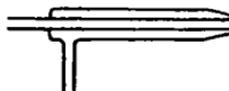


Abb. 3.
Gebläsebrenner

¹⁾ Wohl aber kann man künstlich noch weitere Elemente herstellen; vgl. dazu Kapitel XXV.

14 II. Qualitatives über die Zusammensetzung des Wassers

— und das ist für die Ausnutzung durch den Menschen das Entscheidende — in der Form, zu der Zeit und an der Stelle, wie sie für bestimmte Verwendungszwecke gebraucht wird.

Daß bei der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff tatsächlich gemäß Gleichung (2) Wasser gebildet wird, läßt sich leicht zeigen, indem man eine Wasserstoffflamme innerhalb eines von außen gekühlten Rohres aus Quarzglas brennen läßt; es tropft dann das gebildete Wasser am unteren Rohrende ab.

Chemische Verbindung. Wir können die bisherigen Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen: Wasser kann durch Energiezufuhr in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt werden und entsteht andererseits durch die Vereinigung dieser beiden Gase unter Energieabgabe. Es bedarf keines besonderen Hinweises, daß es sich bei dieser Vereinigung nicht nur um eine Mischung der beiden Gase handelt; dieses Gemisch, das Knallgas, ist ja vom Wasser in allen Eigenschaften verschieden. Bei der Vereinigung der beiden Gase zum Wasser ist vielmehr etwas ganz Tiefgreifendes erfolgt, es hat sich eine chemische Verbindung gebildet.

Daß eine chemische Verbindung ganz andere Eigenschaften hat als die Ausgangsstoffe, aus denen sie entstanden ist, sei noch an einem anderen Beispiele gezeigt. Mischt man Schwefel und Eisen im pulverisierten Zustande, so erhält man ein gelbgraues Pulver, in dem man bei hinreichender Vergrößerung durch Lupe oder Mikroskop noch deutlich die Bestandteile sehen kann. Auch sind die Eigenschaften unverändert geblieben: mit einem Magneten lassen sich die Eisenteilchen herausziehen, mit der Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff kann man den Schwefel herauslösen. Erhitzt man nun dieses Gemisch, so tritt bald an einer Stelle Aufglühen ein, das sich von selbst durch die ganze Masse fortsetzt. Nach dem Erkalten findet man eine schwarze Masse vor, das Schwefeleisen, das sich — falls man das richtige Mischungsverhältnis benutzt hat — auch bei mikroskopischer Betrachtung als homogen erweist. Man kann jetzt mit Schwefelkohlenstoff den Schwefel nicht mehr herauslösen, ebenso erfolgt keine Anziehung durch den Magneten mehr. Auch aus diesem Beispiel geht klar hervor, daß eine chemische Verbindung etwas ganz anderes ist als ein mechanisches Gemisch der Ausgangsstoffe.

II. Qualitatives über die Zusammensetzung des Wassers 15

Stabiles und instabiles System. Wir sahen, daß ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff sich, wenn die Reaktion erst einmal eingeleitet ist, freiwillig in Wasser umwandelt, wobei Wärmeenergie abgegeben wird. Das gebildete Wasser ist also ärmer an (freier) Energie und stellt gegenüber dem „instabilen“ Gemisch der Ausgangsstoffe das „stabile“ System dar. Ebenso ist bei dem Beispiel Eisen/Schwefel das gepulverte Gemenge das instabile, energiereichere System, das sich freiwillig in das stabile, energieärmere System, die chemische Verbindung Schwefeleisen, umwandelt.

Zersetzung des Wassers bei hohen Temperaturen. Es fragt sich nun, ob bei chemischen Reaktionen immer vollständige Umsetzung erfolgt, oder ob es auch Fälle gibt, bei denen die Reaktion aufhört, nachdem ein gewisser Teil umgesetzt ist. Beim Wasser ist ja die Umsetzung, soweit wir erkennen können, hundertprozentig; denn wenn wir Wasserstoff und Sauerstoff in genau dem richtigen Verhältnis mischen, so ist nach der Reaktion keines der beiden Gase mehr irgendwie nachzuweisen. Das gilt aber nur für nicht allzu hohe Temperaturen; bei sehr hohen Temperaturen ändert sich das Bild. Die Umsetzung ist dann nicht mehr hundertprozentig; es bleibt ein — wenn auch kleiner — Bruchteil Wasserstoff und Sauerstoff unverbunden. Umgekehrt zerfällt (dissoziiert) Wasserdampf bei diesen Temperaturen teilweise in seine Bestandteile.

Messungen bei sehr hohen Temperaturen sind schwierig durchzuführen. Man kann in manchen Fällen die Methode des „heißkalten“ Rohres anwenden: Man bläst z. B. Wasserdampf durch eine Zone hindurch, die die betreffende hohe Temperatur besitzt; bei diesen Temperaturen stellt sich das Dissoziationsgleichgewicht sehr schnell, praktisch momentan ein. Kommt jetzt das strömende Gas sehr rasch in ein Gebiet tiefer Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. dazu S. 16) praktisch Null ist, so wird durch dieses „Abschrecken“ der Hochtemperatur-Zustand „eingefroren“ und kann nunmehr in Ruhe untersucht werden.

16 II. Qualitatives über die Zusammensetzung des Wassers

Durch diese und andere Versuche hat sich ergeben, daß der Dissoziationsgrad des Wassers selbst bei sehr hohen Temperaturen gering ist; bei 2000° und 1 Atm. Druck beträgt der Bruchteil des Zerfallenen, der „Dissoziationsgrad“, rund 2%. Ferner findet man, daß zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter Dissoziationsgrad gehört. Mit fallender Temperatur wird der Zerfall zwar geringer; er läßt sich aber auch bei 1000° noch deutlich nachweisen. Auch bei Zimmertemperatur muß daher eine gewisse Dissoziation stattfinden, nur ist sie offenbar so gering, daß wir sie mit unseren Methoden nicht mehr erfassen können.

Das chemische Gleichgewicht und seine Abhängigkeit von der Temperatur. Das beim Wasser erhaltene Ergebnis ist von ganz allgemeiner Bedeutung und gilt für alle Reaktionen. Immer bildet sich ein bestimmtes Mengenverhältnis zwischen den Ausgangsstoffen und dem Reaktionsprodukt aus. Man spricht davon, daß sich ein „chemisches Gleichgewicht“ einstellt, und schreibt z. B. im vorliegenden Falle: Wasserstoff + Sauerstoff \rightleftharpoons Wasser. Das Zeichen \rightleftharpoons besagt also, daß die Umsetzung nur so weit verläuft, bis sich das dem betreffenden System unter den jeweiligen Versuchsbedingungen eigene Mengenverhältnis zwischen Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukt eingestellt hat. Es ist dabei gleichgültig, ob man von Wasserstoff und Sauerstoff oder von Wasser ausgeht; in beiden Fällen kommt man zu demselben Gleichgewicht.

Von großem Einfluß auf die Lage derartiger Gleichgewichte ist die Temperatur. In unserem Beispiel wird die Wasserbildung bei niederen Temperaturen praktisch vollständig, während mit zunehmender Temperatur ein immer größer werdender Anteil Wasserstoff und Sauerstoff im Gleichgewicht auftritt. Man sagt: Das Gleichgewicht wird mit zunehmender Temperatur nach der Seite steigender Dissoziation verschoben; Näheres vgl. Kap. XXII.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Der Übergang des instabilen Ge-

misches Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser erfolgt, wie wir gesehen haben, bei höheren Temperaturen außerordentlich schnell. Bei Zimmertemperatur läßt er sich jedoch nicht nachweisen; Knallgas ist praktisch unbegrenzt haltbar. Trotzdem müssen wir annehmen, daß auch bei tiefen Temperaturen ein Umsatz erfolgt, nur ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge, unmeßbar klein. Erhöhen wir die Temperatur, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit sehr schnell größer. Vielfach bedingt eine Erhöhung der Temperatur um 10° etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit. Das würde bedeuten, daß sie bei 120° bereits etwa das tausendfache, bei 220° das millionenfache des Wertes von 20° beträgt.

Nun wird zwar beim Anzünden mit einem Streichholz oder beim Durchschlagen eines Funkens nur eine kleine Stelle des Knallgasgemisches erhitzt; aber wenn so erst einmal die Umsetzung eingeleitet ist, dann entwickelt sie selbst gemäß Gleichung (2) Wärme, die die benachbarten Gasteile zur Reaktion bringt, und zwar schneller, als sie durch Wärmeleitung aus dem System abgeführt werden kann. Dies bedingt das explosionsartige Übergreifen der einmal eingeleiteten Umsetzung auf das ganze Gemisch¹⁾.

Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Katalysatoren. Es gibt aber noch einen anderen Weg, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu vergrößern. Leitet man ein Knallgasgemisch über sehr fein verteiltes Platin, so entzündet es sich. Das Platin hat also die Eigenschaft, die Geschwindigkeit der Reaktion stark zu vergrößern; es bleibt dabei selbst unverändert. Derartige Stoffe bezeichnet man als Katalysatoren. Die Lage eines Gleichgewichts kann durch einen Katalysator keinesfalls geändert werden, sondern nur die Geschwindigkeit, mit der es sich einstellt.

Platin wirkt nicht nur hier, sondern auch bei vielen anderen Reaktionen beschleunigend. Es gibt aber auch Stoffe, die nur auf ganz

¹⁾ Vgl. dazu aber Anm. 1 S. 27.

bestimmte Reaktionen katalytisch wirken, andere dagegen unbeeinflusst lassen. Gerade die Entwicklung derartiger „spezifischer“ Katalysatoren ist für die neuere chemische Technik von größter Bedeutung geworden.

III. Gasgesetze

Bei der Erörterung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers werden wir uns mehrfach mit Messungen an Gasen beschäftigen müssen; es wird daher nützlich sein, einige Bemerkungen über Gasgesetze vorzuschicken.

Der Zustand eines Gases ist, solange keine chemische Umsetzung erfolgt, durch vier Größen bestimmt: 1. Menge, 2. Temperatur, 3. Volumen und 4. Druck. Von diesen Größen wollen wir die Menge konstant halten. Solange die Masse des Gases pro Volumeinheit (Dichte) nicht allzu groß ist („ideales“ Gas), gelten dann folgende Gesetze:

1. Ist die Temperatur konstant, Volumen und Druck veränderlich, so gilt die Gleichung (1): $v_1 p_1 = v_2 \cdot p_2 = v_3 \cdot p_3 = \text{konst.}$ Dieses Gesetz, das von Boyle (vgl. S. 12) und unabhängig davon von Mariotte gefunden wurde, besagt also, daß Druck und Volumen einander umgekehrt proportional sind.

2. Ist der Druck konstant, Volumen und Temperatur veränderlich, so gilt das durch Gleichung (2) dargestellte Gesetz von Gay-Lussac¹⁾: $v_t = v_0(1 + \alpha t)$. Dabei bedeutet v_t das Volumen bei t° Cels., v_0 das Volumen bei 0° Cels. α ist für alle verdünnten Gase gleich $1/273$. Gleichung (2) geht daher über in:

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = v_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right). \quad (2)$$

3. Ist schließlich das Volumen konstant, Druck und Temperatur veränderlich, so gilt die ebenfalls von Gay-Lussac gefundene, der Gleichung (2) vollkommen entsprechende Beziehung (3): $p_t = p_0(1 + \alpha t)$. α besitzt hier ebenfalls für alle Gase den Wert $1/273$; also kann man auch hier schreiben:

$$p_t = p_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = p_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right). \quad (3)$$

Absolute Temperatur. Die Gleichungen (2) und (3) bekommen eine bequemere Form, wenn man eine neue Temperaturskala ein-

¹⁾ Joseph Louis Gay-Lussac lebte von 1778 bis 1850.

führt, die durch folgende Gleichung definiert ist: $T = 273 + t$. Die beiden Gleichungen nehmen dann folgende Form an:

$$v_t = v_0 \cdot \frac{T}{273}; \quad p_t = p_0 \cdot \frac{T}{273} \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_{t_1}}{v_{t_2}} = \frac{T_1}{T_2}; \quad \frac{p_{t_1}}{p_{t_2}} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Diese Einführung von T hat aber nicht nur formale Bedeutung, indem nach den Gesetzen für ideale Gase bei $T = 0^\circ$ — oder, was dasselbe ist, bei $t = -273^\circ$ — sowohl das Volumen als auch der Druck Null wird¹⁾. Es ist nämlich überhaupt unmöglich, eine tiefere Temperatur zu erreichen. Man bezeichnet daher -273° als den absoluten Nullpunkt und die in der T -Skala angegebenen Temperaturen als „absolute Temperaturen“; vielfach benutzt man auch die Abkürzung K (zu Ehren des englischen Forschers Lord Kelvin). Beispiel: $20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K}$; $-183^\circ\text{C} = 90^\circ\text{K}$.

Allgemeine Gasgleichung für konstante Gasmenge. Man kann die Gleichungen (1), (2) und (3) zusammenfassen zu der Gleichung (4): $p_t \cdot v_t = \frac{p_0 \cdot v_0}{273} \cdot T$. Für die meisten Berechnungen schreibt man bequemer: $p_1 \cdot v_1 / p_2 \cdot v_2 = T_1 / T_2$. Diese Gleichung ergibt sich aus den Gleichungen (1) bis (3) auf folgende Weise: Um ein Gas von dem Druck p_1 , dem Volumen v_1 und der Temperatur t_1 auf die Temperatur t_2 , den Druck p_2 und das dann dazugehörige Volumen v_2 zu bringen, geht man in zwei Schritten vor. Man läßt zunächst die Temperatur konstant und ändert nur den Druck von p_1 auf p_2 . Dann erhalten wir: $p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_{2,t_1}$. Der Index t_1 soll bedeuten, daß sich dieses Volumen noch auf die ursprüngliche Temperatur t_1 bezieht. Dann ändern wir bei konstantem Druck p_2 die Temperatur von t_1 auf t_2 . Hierfür liefert Gleichung (2) die Beziehung $v_{2,t_1} / v_{2,t_2} = T_1 / T_2$ bzw. $v_{2,t_1} = v_{2,t_2} \cdot T_1 / T_2$. Setzen wir dies ein und schreiben, wie oben angegeben, statt v_{2,t_2} einfach v_2 , so erhalten wir $p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2 \cdot T_1 / T_2$. Das entspricht der obigen Gleichung.

Beispiel: Gefunden bei 20° Cels. (= 293° abs.) und 653 mm Quecksilberdruck ein Volumen von 253 ccm. Gefragt nach dem Volumen bei 0° Cels. (= 273° abs.) und 760 mm:

$$v_{0^\circ, 760 \text{ mm}} = \frac{273 \cdot 653 \cdot 253}{293 \cdot 760} = 203 \text{ ccm.}$$

¹⁾ Das ist allerdings nicht realisierbar, da alle Gase schon vorher flüssig bzw. fest werden.

²⁾ Genauer — $273,16^\circ$.

20 IV. Quantitatives über die Zusammensetzung des Wassers

Reduktion auf Normalbedingungen. Will man Gasvolumina zueinander in Beziehung setzen, so muß man sie auf den gleichen Druck und die gleiche Temperatur beziehen. In der Regel pflegt man 0° Cels. und 760 mm Quecksilber als „Normalbedingungen“ zu wählen. Grundsätzlich ist aber jeder andere Druck und jede andere Temperatur zum Vergleich ebenso berechtigt; 0° Cels. und 760 mm sind jedoch aus experimentellen Gründen bequem. Die oben durchgeführte Rechnung bedeutet also eine Reduktion auf Normalbedingungen.

IV. Quantitatives über die Zusammensetzung des Wassers

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse. Durch zahlreiche, z. T. mit außerordentlicher Sorgfalt durchgeführte Untersuchungen hat sich gezeigt, daß sich bei chemischen Umsetzungen die Masse nicht ändert, d. h. daß das Gewicht der Reaktionsprodukte gleich dem der Ausgangsstoffe ist¹⁾. Dieses zuerst von dem Franzosen Lavoisier²⁾ in seiner vollen Bedeutung erkannte Gesetz von der Erhaltung der Materie ist eines der wichtigsten Naturgesetze. Es ist ferner die Grundlage für alle Bemühungen, die Zusammensetzung irgendeines Stoffes nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu ermitteln. Es kommt dabei immer darauf hinaus, einmal die Ausgangsstoffe, zum anderen die Reaktionsprodukte zu wägen. Die „analytischen Waagen“, empfindliche Instrumente, die bei einer Maximalbelastung von 100g noch $\frac{1}{10000}$ g ($=\frac{1}{10}$ Milligramm) zu bestimmen gestatten, gehören daher zum täglichen Handwerkszeug des Chemikers. Die „Mikrowaagen“ besitzen sogar eine Empfindlichkeit von $1\gamma = \frac{1}{1000}$ Milligramm.

Die quantitative Zusammensetzung des Wassers. Nach diesen allgemeinen Betrachtungen wollen wir uns nun wieder unserer besonderen Frage, der Zusammensetzung

¹⁾ Dies gilt nur für die relativ geringen Energieänderungen bei chemischen Reaktionen; bei sehr großen Energieänderungen (vgl. S. 162 „Massendefekt“) tritt eine meßbare Massenänderung auf.

²⁾ Antoine Laurent Lavoisier lebte von 1743 bis 1794.

IV. Quantitatives über die Zusammensetzung des Wassers 21

des Wassers, zuwenden. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Masse ist das Gewicht der bei der Elektrolyse entstandenen Gase gleich dem des zersetzten Wassers. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm 0,0899 g, 1 Liter Sauerstoff 1,429 g. Da nun bei der Zersetzung von Wasser 2 Raumteile Wasserstoff auf 1 Raumteil Sauerstoff entstehen, so verhält sich im Wasser der gewichtsmäßige Anteil von Wasserstoff zu Sauerstoff wie $2 \cdot 0,0899$ zu 1,429, also wie 1 : 7,95. Wasser enthält demnach 11,2 Gewichtsprocente Wasserstoff und 88,8% Sauerstoff.

Das Gesetz der konstanten Proportionen. Wenn wir reines Wasser beliebiger Herstellung untersuchen, so finden wir immer den gleichen Prozentgehalt an Wasserstoff und Sauerstoff; reines Wasser hat also stets qualitativ und quantitativ die gleiche Zusammensetzung. Was hier für Wasser gezeigt ist, gilt für außerordentlich viele¹⁾ chemische Verbindungen, gleichgültig, ob es sich um feste, flüssige oder gasförmige Stoffe handelt: der prozentische Anteil an den einzelnen Bestandteilen ist unabhängig von der Herkunft und der Herstellung. Dies ist das Gesetz der konstanten Proportionen.

Das Gesetz der multiplen Proportionen. Es ist aber auch möglich, daß zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander bilden. So werden wir später eine zweite ebenfalls aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Verbindung kennenlernen, das Wasserstoffperoxid. Untersuchen wir dessen Zusammensetzung, so ergibt sich, daß in ihr mit 1 g Wasserstoff 15,9 g Sauerstoff verbunden sind, während das Verhältnis beim Wasser 1 : 7,95 ist. 15,9 ist aber gerade $2 \times 7,95$. Wir erhalten hieraus und aus ähnlichen

¹⁾ Jedoch nicht für alle Verbindungen; vgl. dazu S. 218 über Eisensulfid sowie besonders S. 235 über Legierungen. Die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen, oft auch als „chemische Grundgesetze“ bezeichnet, sind nur „Grenzesetze“. Sie gelten jedoch für so viele Verbindungsklassen streng, daß sie auch heute noch eine ausgezeichnete Grundlage für eine Einführung in die Chemie darstellen.

Beispielen das erstmalig 1804 von Dalton ¹⁾ ausgesprochene, endgültig von Berzelius ²⁾ bewiesene Gesetz der multiplen Proportionen: Wenn zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander eingehen, so stehen die Mengen des einen Elementes, die sich mit einer bestimmten Gewichtsmenge des anderen verbinden, zueinander im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen.

Das Volumengesetz von Gay-Lussac und A. v. Humboldt. Reagieren Flüssigkeiten oder feste Stoffe miteinander, so bestehen zwischen den Volumina der Stoffe, die sich miteinander umsetzen, keine einfachen Beziehungen. Auch zwischen den Volumina der Ausgangsstoffe und denen der Reaktionsprodukte lassen sich einfach deutbare Zusammenhänge nicht erkennen; vielfach treten keine großen Volumenänderungen ein, in manchen Fällen findet man aber auch erhebliche Volumenvergrößerungen (Dilatationen) oder -verkleinerungen (Kontraktionen).

Ganz anders ist es im Sonderfalle der Gasreaktionen. Hier erkennen wir schon bei der elektrolytischen Spaltung des Wassers, daß das Verhältnis der Volumina von Wasserstoff zu Sauerstoff 2:1 ist, d. h. daß es sich durch kleine ganze Zahlen ausdrücken läßt.

Es fragt sich, ob auch zwischen dem Volumen des gebildeten Wasserdampfes und den Raummengen des zu seiner Herstellung benutzten Wasserstoffs und Sauerstoffs einfache Beziehungen bestehen. Bei normalem Druck und Zimmertemperatur können wir das nicht prüfen, da Wasser unter diesen Bedingungen flüssig ist. Wenn wir aber eine „Synthese“ des Wassers aus seinen Bestandteilen bei höheren Temperaturen und — wegen der explosionsartigen Umsetzung! —

¹⁾ John Dalton (1766—1844) hat als erster die Atomtheorie erfolgreich zur Erklärung quantitativer Zusammenhänge benutzt; vgl. S. 23.

²⁾ Jöns Jakob Berzelius (1779—1848) ist der bedeutendste anorganische Chemiker aller Zeiten gewesen. Seine größte Leistung bestand wohl in der Schaffung eines ersten Systems der Atomgewichte (vgl. dazu Kap. IX), das bereits von einer erstaunlichen Vollendung war.

unter vermindertem Druck durchführen, so bleibt das Wasser gasförmig. Der Versuch zeigt dann, daß 2 Raumteile Wasserstoff und 1 Raumteil Sauerstoff, also 3 Raumteile Knallgas, 2 Raumteile Wasserdampf ergeben.

Es bestehen also bei dieser Gasreaktion tatsächlich einfache Beziehungen zwischen den Räumen der Ausgangsstoffe und des Endproduktes. Was hier gilt, trifft auch in anderen Fällen zu; wir erhalten das Volumengesetz von Gay-Lussac und A. v. Humboldt, das aussagt: Reagieren zwei Gase miteinander, so stehen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die Volumina der reagierenden Gase sowohl zueinander als auch zu dem Volumen des entstehenden Gases in einfachen Zahlenverhältnissen.

Atom- und Molekelbegriff. Diese einfachen Beziehungen — nämlich das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen wie das Volumengesetz der Gasreaktionen — verlangen nach einer Deutung. Einen ersten wichtigen Schritt hierzu verdankt man Dalton, der den Atombegriff erstmalig in seiner heutigen Bedeutung benutzte und folgende Leitsätze aufstellte:

1. Jedes Element besteht aus gleichartigen¹⁾ Atomen von unveränderlichem Gewicht.

2. Die chemischen Verbindungen bilden sich durch Vereinigung der Atome verschiedener Elemente nach einfachsten Zahlenverhältnissen.

Diese beiden Sätze gelten bis heute unverändert²⁾. Der Atombegriff hat sich als eine der wichtigsten Grundlagen für das Verständnis des Aufbaues der Materie erwiesen.

Zu einer restlosen Erklärung der genannten Regelmäßigkeiten ist aber außerdem noch der von Avogadro³⁾ geschaffene Molekel-(oder Molekül-)begriff notwendig. Un-

¹⁾ Vgl. aber Kap. XXV („Isotope“).

²⁾ Bezüglich der einfachen Zahlenverhältnisse vgl. aber die in Anm. 1, S. 21 gegebenen Hinweise.

³⁾ Der italienische Physiker Graf Amadeo Avogadro lebte von 1776—1856.

24 IV. Quantitatives über die Zusammensetzung des Wassers

ter Molekeln (oder Molekülen) versteht man in einem gasförmigen System die kleinsten Teilchen, die sich als einheitliches Ganzes im Raume fortschreitend bewegen.

Nach der kinetischen Gastheorie befinden sich nämlich die kleinsten Teilchen eines Gases, die eben genannten Molekeln, in einer dauernden Bewegung, die um so lebhafter ist, je höher die Temperatur steigt. Infolge dieser Bewegung finden dauernd Zusammenstöße zwischen den Teilchen statt. Durch den Anprall der Molekeln auf die Gefäßwand wird der Druck des Gases hervorgerufen.

Die Molekeln kann man im Mikroskop nicht direkt sichtbar machen, da sie dazu viel zu klein sind. Die Wärmebewegung findet sich aber auch noch bei größeren, aus vielen Millionen von Atomen bestehenden Teilchen als sogenannte „Brown'sche Bewegung“. Beobachtet man z. B. Zigarettenrauch oder auch eine Suspension von Ultramarin in Wasser vermittels eines Mikroskopes starker Vergrößerung, so sieht man, daß die einzelnen Teilchen sich in lebhafter Bewegung befinden. Noch deutlicher ist diese Bewegung zu erkennen, wenn sehr kleine Teilchen vorliegen, wie z. B. in den sogenannten „kolloiden Lösungen“ (Näheres s. Kap. XXIV). Hier kann man allerdings mit dem gewöhnlichen Mikroskop nichts mehr erkennen, wohl aber mit dem „Ultramikroskop“, bei dem nicht die Teilchen selbst, sondern nur die durch sie hervorgerufenen Beugungserscheinungen beobachtet werden.

Ausgehend von den Versuchen von Gay-Lussac und v. Humboldt stellte nun Avogadro 1811 die Hypothese auf, daß gleiche Volumteile von Gasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Molekeln enthalten. Damit war gleichzeitig erklärt, warum sich gleiche Volumina der verschiedenen Gase, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen, nach den Gasgesetzen gegenüber Druck- und Temperaturänderungen ganz gleichartig verhalten, ja sogar miteinander in dieser Beziehung vertauscht werden können. Die Hypothese von Avogadro wurde zwar zunächst wenig beachtet; sie hat sich aber tatsächlich als eine der wichtigsten Grundlagen für die Erkenntnis der Zusammensetzung der Molekeln erwiesen und ist heute als sichergestelltes Naturgesetz anzusehen.

Die Zusammensetzung der Wasser-Molekel; chemische Formelsprache. Es soll nun auf Grund der Avogadro'schen Hypothese entschieden werden, wie die Wasser-molekel aufgebaut ist. Es wird also gefragt: Besteht die Wasser-molekel aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff — wie es Dalton zunächst annahm! — oder aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff oder aus 1 Atom Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff oder ist sie ganz kompliziert aufgebaut, etwa aus 15 Atomen Wasserstoff und 24 Atomen Sauerstoff usw.?

Für solche Angaben bedient man sich in der Chemie einer abgekürzten, sehr zweckmäßigen Schreibweise, die von Berzelius herrührt. Man bezeichnet jedes Element durch einen großen lateinischen Buchstaben, z. B. Wasserstoff durch H (abgeleitet von Hydrogenium, der lateinischen Bezeichnung für Wasserstoff), Sauerstoff (Oxygenium) durch O, und schreibt nun die Zahl der Atome, die sich von jedem einzelnen Element in der Molekel befinden, rechts unten an das betreffende Symbol. Die oben genannten Möglichkeiten würde der Chemiker also folgendermaßen schreiben: HO, H₂O, HO₂, H₁₅O₂₄.

Um nun zu entscheiden, welche von diesen Formeln die richtige ist, ging Avogadro von dem experimentellen Befund aus, daß — gleichen Druck und gleiche Temperatur vorausgesetzt — 2 Liter Wasserstoff und 1 Liter Sauerstoff 2 Liter Wasserdampf ergeben. Da nun nach seiner Grundannahme in einem Liter aller Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine ganz bestimmte Anzahl von Molekeln vorhanden ist — wir wollen sie mit N₁ bezeichnen —, so müssen 2 N₁ Wasserstoffmolekeln mit N₁ Sauerstoffmolekeln 2 N₁ Wassermolekeln bilden. Dividiert man durch 2 N₁, d. h. bezieht man sich auf 1 Wassermolekel, so gilt: 1 Wasserstoffmolekel + 1/2 Sauerstoffmolekel = 1 Wassermolekel. Daraus folgt, daß die Sauerstoffmolekel nicht nur aus einem Atom bestehen kann; denn sonst müßte ja in der Wassermolekel

ein halbes Sauerstoffatom vorhanden sein, was der Unteilbarkeit der Atome widerspricht. Avogadro gelangte so bereits 1811 zu der seiner Zeit weit vorseilenden Erkenntnis, daß die Sauerstoffmolekel mindestens aus zwei Atomen bestehen muß.

Ob sie nun allerdings nur zwei Atome und nicht ein Vielfaches davon (etwa vier oder sechs) enthält, kann man aus dieser Reaktion allein nicht entscheiden. Prüft man nun aber andere Reaktionen, so ergibt sich, daß in keinem einzigen Falle die Notwendigkeit vorliegt, mehr als zwei Atome in der Sauerstoffmolekel anzunehmen. Auf Grund des in der Naturwissenschaft allgemein befolgten Grundsatzes, von den an sich vorhandenen Möglichkeiten die einfachste als richtig anzusehen, kommt man daher zu dem Ergebnis, daß in der Wassermolekel ein Atom Sauerstoff vorhanden ist, in der Sauerstoffmolekel also zwei Atome. Dieses Ergebnis konnte auch unabhängig hiervon durch das Studium der physikalischen Eigenschaften sichergestellt werden¹⁾.

Über die Zahl der Atome in der Wasserstoffmolekel kann man aus dieser Reaktion allein nichts Bestimmtes aussagen; denn die Gleichungen: a) $2\text{H} + \text{O}_2 = 2\text{HO}$, b) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, c) $2\text{H}_3 + \text{O}_2 = 2\text{H}_3\text{O}$ usw. stehen alle mit dem experimentellen Befund im Einklang. Man kann es höchstens aus Analogiegründen als wahrscheinlich bezeichnen, daß auch die Wasserstoffmolekel aus zwei Atomen besteht, daß also die Gleichung b) richtig ist.

Beweisen kann man das jedoch erst, wenn man andere Umsetzungen zu Hilfe nimmt. So reagiert z. B. das Element Chlor (Cl) mit Wasserstoff zu einer Verbindung Chlorwasserstoff (Näheres vgl. Kap. XII) nach folgendem Volumverhältnis: 1 Volumen Wasserstoff + 1 Volumen Chlor geben 2 Volumina Chlorwasserstoff oder $\text{H}_x + \text{Cl}_y = 2\text{H}_{x/2}\text{Cl}_{y/2}$. Hieraus ergibt sich, daß x und y mindestens die Größe 2 haben müssen. Da es auch in diesem Falle keine einzige Reaktion

¹⁾ Vgl. dazu S. 50.

gibt, die verlangt, daß sowohl x als auch y größer als 2 (also etwa 4 oder 6) eingesetzt werden, so müssen wir auch hier den Schluß ziehen, daß die Wasserstoff- und die Chlormolekel aus je zwei Atomen bestehen.

Die Gleichung für die Bildung des Wassers lautet also:
 $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$. Wasser hat demnach die Formel H_2O .

Mit der Feststellung, daß die Molekeln von Wasserstoff und Sauerstoff aus 2 Atomen bestehen, wird sofort verständlich, warum ein Knallgasgemisch erst angezündet werden muß, ehe es reagiert. Lügen Wasserstoff- und Sauerstoffatome vor, so wäre das nicht zu verstehen. Da es sich aber in Wirklichkeit nicht um freie Atome, sondern um fest aneinander gebundene Atompaare handelt, so ist für das Eintreten der Reaktion erforderlich, daß erst einmal die Bindung zwischen den beiden Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatomen innerhalb der Molekeln gelockert wird. Eine solche Lockerung der Bindung bzw. eine Aufspaltung einer Molekel in die Atome kann infolge der Zusammenstöße der Molekeln erfolgen. Nun nimmt mit steigender Temperatur sowohl die Zahl als auch die Wucht der Zusammenstöße zu. Bei höheren Temperaturen wird daher öfter Aufspaltung einer Molekel erfolgen als bei tieferen. Es ist daher verständlich, daß die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit erst bei hohen Temperaturen verläuft¹⁾.

V. Wasserstoff und Sauerstoff

Wasserstoff. Die Darstellung des Wasserstoffs erfolgt in der Technik vielfach auf elektrolytischem Wege, ähnlich dem von uns S. 11 beschriebenen. Wir werden im Kap. XXVI solche Verfahren noch näher besprechen²⁾. Im Laboratorium stellt man ihn meist durch Einwirkung von Metallen, wie z. B. Zink, auf Säuren her. Über den Begriff: „Säure“ vgl. Kap. XIII.

Auch aus Wasser kann man den Wasserstoff durch Metalle in Freiheit setzen. Bekanntlich unterscheidet man

¹⁾ Der Verlauf dieser Reaktion im einzelnen ist verwickelt; wie bei nahezu allen explosionsartig verlaufenden Gasreaktionen liegt auch hier eine sogenannte „Kettenreaktion“ vor, vgl. dazu S. 59.

²⁾ Über weitere wichtige technische Darstellungsverfahren vgl. Kap. XXI.

unedle und edle Metalle. Die letzteren sind dadurch ausgezeichnet, daß sie geringe Neigung haben, mit anderen Elementen Verbindungen einzugehen (Silber, Gold, Platin usw.). Die unedlen dagegen verbinden sich gern mit sehr vielen Elementen, besonders dem Sauerstoff. Sie sind daher in der Lage, dem Wasser den Sauerstoff zu entziehen und den Wasserstoff in Freiheit zu setzen. Als ein recht unedles Element sei das Magnesium genannt. Leitet man Wasserdampf bei höheren Temperaturen über Magnesiumpulver, so verbindet sich der Sauerstoff unter Erglühen mit dem Metall, und man erhält Wasserstoff.

Bei derartigen Einwirkungen von Metallen auf Wasserdampf müssen sich natürlich Verbindungen zwischen Metall und Sauerstoff bilden; solche Verbindungen bezeichnet man als Oxide. Es gilt also die Gleichung: Unedles Metall + Wasser = Metalloxid + Wasserstoff. Bei den edleren Metallen ist es gerade umgekehrt; hier kann man dem Oxid durch Wasserstoff den Sauerstoff entziehen. Das kann man sehr schön beim Kupfer zeigen. Erhitzt man Kupfer auf höhere Temperaturen in der Luft, die ja Sauerstoff enthält, so wird es schwarz, weil sich Kupferoxid bildet. Bringt man ein solches oxydiertes Stück Kupfer in heißem Zustande in eine Wasserstoffatmosphäre, so erscheint sogleich die hellrote Farbe des Kupfermetalles, weil sich folgende Reaktion abspielt: Kupferoxid + Wasserstoff = Kupfer + Wasser.

Oxydation und Reduktion. Eine solche Loslösung von Sauerstoff aus einer Verbindung bezeichnet man als Reduktion, während der entgegengesetzte Vorgang, die chemische Bindung von Sauerstoff, Oxydation genannt wird ¹⁾. Beide Vorgänge sind stets miteinander gekoppelt. So ist z. B. im vorliegenden Falle das Kupferoxid zu Kupfer

¹⁾ Eine allgemeinere Formulierung der Begriffe Oxydation und Reduktion werden wir im Kap. XV kennenlernen.

reduziert, der Wasserstoff zu Wasser oxydiert worden. Wasserstoff ist eines der wichtigsten Reduktionsmittel.

Die physikalischen Eigenschaften des Wasserstoffs sind dadurch bestimmt, daß der Wasserstoff das leichteste aller Gase ist. Seine Dichte beträgt nur etwa $\frac{1}{14}$ von der der Luft. Es ist bekannt, daß man ihn daher zur Füllung von Luftschiffen verwendet¹⁾.

Nach dem Avogadroschen Gesetz ist die geringe Gasdichte des Wasserstoffs dadurch bedingt, daß die Wasserstoffmolekeln ein besonders geringes Gewicht haben. Damit hängen einige Besonderheiten des Wasserstoffs zusammen. So zeigt er ein besonders hohes Diffusionsvermögen und strömt sehr schnell aus engen Öffnungen aus. Auch leitet er die Wärme besser als irgendein anderes Gas.

Sauerstoff. Die wichtigste Quelle für den Sauerstoff ist die Luft. Über ihren Gehalt an Sauerstoff unterrichten uns folgende Versuche:

Entzündet man ein Stück weißen Phosphors in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, so tritt unter Bildung eines weißen Nebels von festem Phosphoroxid eine lebhaftere Vereinigung des Phosphors mit dem Sauerstoff ein, die erst dann aufhört, wenn der Sauerstoff restlos verbraucht ist. Würde man also eine mit Sauerstoff gefüllte, nach unten offene Glocke in Wasser stellen und brennenden Phosphor in einem Schälchen auf dem Wasser schwimmen lassen, so würde das Wasser hochsteigen und schließlich die ganze Glocke erfüllen. Führt man den Versuch mit Luft durch, so brennt der Phosphor beim Berühren mit einem heißen Draht ebenfalls; es wird jedoch nicht die gesamte Gasmenge verbraucht, sondern nur etwa $\frac{1}{5}$. Die Luft besteht also zu rund $\frac{1}{5}$ ihres Volumens aus Sauerstoff. Der übrige Teil der Luft muß noch ein oder mehrere andere Gase enthalten, die die Verbrennung von Phosphor und ähnlichen Stoffen nicht unterhalten. Im wesentlichen handelt es sich um das Element Stickstoff (Symbol N). Näheres vgl. Kap. VII.

Die Darstellung des Sauerstoffs kann — außer durch die S. 11 besprochene Wasserelektrolyse — durch Erhitzen von Oxiden sehr edler Metalle erfolgen; denn diese Oxide sind, wie fast alle Verbindungen der Edelmetalle, nicht sehr

¹⁾ Wegen der Brennbarkeit des Wasserstoffes verwendet man an seiner Stelle lieber Helium, ein Gas aus der Gruppe der Edelgase, vgl. Kap. VII. Seine Dichte ist zwar doppelt so groß wie die von Wasserstoff, auch ist es sehr viel kostspieliger, aber es ist wie alle Edelgase unbrennbar. Ergiebige Rohstoffquellen für die technische Gewinnung von Helium besitzen die Vereinigten Staaten von Amerika.