

HOLLEMAN/WIBERG
ANORGANISCHE CHEMIE

A. F. HOLLEMAN
LEHRBUCH DER CHEMIE
Erster Teil

Anorganische Chemie

von

PROF. DR. EGON WIBERG

Vorstand des Instituts für anorganische Chemie
an der Universität München

30. und 31., durchgesehene Auflage mit 166 Figuren



WALTER DE GRUYTER & CO.

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

BERLIN 1952

Alle Rechte vorbehalten
Copyright 1952 by WALTER DE GRUYTER & CO.
vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung—J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung
Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp.
BERLIN W 35
Archiv-Nr. 52 3152 Printed in Germany
HERSTELLUNG WALTER DE GRUYTER & CO., BERLIN W35
UND OTTO V. HOLTEN, BERLIN W 35

Vorwort zur 22. und 23. Auflage

Als der Verlag mit der Bitte an mich herantrat, die Bearbeitung der neuen Auflage des „Lehrbuchs der anorganischen Chemie“ von A. F. HOLLEMAN zu übernehmen, war ich mir darüber im Klaren, daß nur durch eine grundlegende Neuplanung und Umgestaltung des bei den vorhergehenden Auflagen schon mehrfach ergänzten und verbesserten Stoffs wieder ein modernes Werk von innerer Geschlossenheit und einheitlichem Guß zu schaffen war. Dementsprechend habe ich mich nicht mit einer bloßen Überarbeitung des Buches begnügt, sondern den enthaltenen Lehrstoff im Geiste des ursprünglichen „Holleman“ auf der Grundlage heutiger Erkenntnisse völlig neu geschrieben und umgestaltet, so daß ein ganz neues Werk entstanden ist. Dies konnte insofern verantwortet werden, als das neue Buch nicht die Zahl der übrigen Lehrbücher für anorganische Chemie vermehrt, sondern an die Stelle eines dieser Bücher tritt.

Bei der Niederschrift des Lehrbuches ließ ich mich im einzelnen von folgenden Gedankengängen leiten:

1. Die vielfältigen Probleme der Gegenwart stellen an die Ausbildung des chemischen Nachwuchses höchste Anforderungen. Diese Anforderungen werden nach Beendigung des Krieges mit Sicherheit noch erheblich weiter gesteigert werden müssen. Es wäre daher verhängnisvoll, wenn man von der Seite der Lehrbücher her der zeitgemäß bedingten, vielfach unzureichenden naturwissenschaftlichen Vorbildung des studentischen Nachwuchses durch Herabsetzung des Lehrbuchniveaus entgegenkommen wollte. Ganz bewußt wurde dementsprechend davon abgesehen, ein „leichtes“ Buch zu schreiben, und im Gegenteil eine intensive und aufgeschlossene Mitarbeit des Lesers vorausgesetzt. Dies um so mehr, als es sich bei dem vorliegenden Werk zwar um ein Anfänger-Lehrbuch, aber um ein solches für Hochschulen und nicht für Mittelschulen handelt, und als von den Studenten, die sich der Chemie verschrieben haben, eine besondere Veranlagung und Aufgeschlossenheit für die Probleme der Chemie vorausgesetzt werden kann und muß. Es schadet gar nichts, wenn der Chemiestudierende diese und jene Stelle des Buches zwei oder gar mehrere Male durchdenken oder sich mit diesem und jenem Kapitel etwas „abquälen“ muß. Denn ein Lehrbuch soll ja dem Leser das Denken nicht abnehmen, sondern ihn im Gegenteil dazu anregen, und erfahrungsgemäß wird gerade jenes Wissen meist zum festen Besitz, das in heißem Bemühen errungen wurde. Es ist dabei vielleicht nicht unnötig zu betonen, daß auf eine streng logische, klare und anschauliche Entwicklung aller Begriffe und Tatsachen größter Wert gelegt wurde und chemische Vorkenntnisse nicht vorausgesetzt sind. Der Lehrstoff selbst entspricht im großen und ganzen den Anforderungen, die an der Münchener Universität bereits im anorganisch-chemischen Diplom-Vorexamen gestellt werden.

2. Zur erfolgreichen Ausbildung eines Chemikers an einer Hochschule gehören Vorlesung, Laboratorium und Lehrbuch. Diese drei Ausbildungsformen bilden eine

Drei-einheit und sollen sich gegenseitig nicht ersetzen, sondern ergänzen. Dementsprechend werden die drei Wege zu dem gemeinsamen Ziel zweckmäßig zwar aufeinander abgestimmt, aber doch voneinander verschieden gestaltet. Ein Lehrbuch darf somit nicht vom Standpunkt einer Vorlesung oder eines Praktikums aus beurteilt werden und umgekehrt. Hauptziel eines Lehrbuchs ist die Herausarbeitung von Zusammenhängen, die das in Vorlesung und Praktikum Erarbeitete unter gemeinsamem Gesichtspunkt erkennen und verstehen lassen. Deshalb wurde im vorliegenden Buch Wert darauf gelegt, Zusammengehörendes auch im Zusammenhang darzubringen. So werden beispielsweise die zur Aufstellung des Atom- und Molekülbegriffs führenden Gesetze und Erkenntnisse nicht wie in den meisten Lehrbüchern der anorganischen Chemie in den Gesamtstoff eingestreut und so im Gedankengang zerrissen, sondern in geschlossener Darstellung (S. 3—30) behandelt. Ebenso werden z. B. alle mit dem Problem des chemischen Gleichgewichts (S. 98—118), der Elektronentheorie der Valenz (S. 133—159) oder der Oxydation und Reduktion (S. 160—173) zusammenhängenden Fragen geschlossen dargestellt, auch auf die Gefahr hin, daß der Anfänger beim erstmaligen Durcharbeiten notgedrungen manches als noch schwerverständlich überschlagen muß. Das Lehrbuch bietet ja zum Unterschied von der freien Vorlesung jederzeit die Möglichkeit des Vor- und Rückblätterns, so daß Stellen, die beim ersten Male nicht ganz „verdaut“ wurden, später — nach Vertiefung der Kenntnisse — mit größerem Erfolg nochmals erarbeitet werden können. Die hier gewählte geschlossene Darstellung der Hauptfragen zwingt dabei den Benutzer, das gerade in Frage stehende Problem wieder im Zusammenhang des übergeordneten Problems und nicht als losgelöstes Einzelproblem zu betrachten.

3. Die Valenzstrichformeln haben sich in der anorganischen Chemie als weitgehend unzulänglich, ja vielfach geradezu als falsch und irreführend erwiesen. Trotzdem bedienen sich weitaus die meisten anorganischen Lehrbücher nach wie vor dieses Hilfsmittels. Demgegenüber sind neuere Lehrbücher der anorganischen Chemie in das andere Extrem verfallen, die Valenzstrichformeln völlig auszuschalten, ohne an ihre Stelle etwas Gleichwertiges oder Besseres zu setzen. Das vorliegende Lehrbuch ist erstmals völlig auf der Grundlage der modernen Elektronentheorie der Valenz aufgebaut, deren Folgerungen bezüglich der chemischen Bindung und der Elektronenformeln schon verhältnismäßig früh in einem Sonderkapitel (S. 143—159) in einer für den Anfänger geeigneten Weise entwickelt werden. Auf diese Weise wird der Student frühzeitig in die Denkweise der Elektronentheorie eingeführt und vor Denkfehlern (z. B. bezüglich der Doppelbindung) bewahrt, die erfahrungsgemäß später nur schwer und mühevoll wieder auszurotten sind.

Auch in der Frage des Periodensystems der Elemente weicht das vorliegende Buch etwas vom Herkömmlichen ab. Zweifellos ermöglicht das Periodensystem eine didaktisch klare und einprägsame Anordnung des anorganischen Wissensstoffes. Es sollte daher an möglichst früher Stelle eines Anfängerlehrbuchs entwickelt werden. Dem steht aber die etwas schwierige Ableitung der gebräuchlichen Kurz- und Lang-

perioden-Form des Systems entgegen, so daß das Periodensystem in den meisten anorganischen Lehrbüchern erst an verhältnismäßig später Stelle erscheint. Im vorliegenden Lehrbuch wird erstmals von dem — viel zu wenig bekannten und angewandten — gekürzten Periodensystem der Elemente Gebrauch gemacht, das infolge seiner Klarheit und Übersichtlichkeit bereits sehr früh (S. 65—68) abgeleitet werden kann, den Zusammenhang mit dem Atombau für den Anfänger viel leichter und einleuchtender darstellen läßt (S. 133—137) und später zwanglos zu den bekannten Formen (S. 424—431) bzw. einer neuartigen, leistungsfähigen Form (s. Schlußtafel) des Gesamtperiodensystems der Elemente ergänzt werden kann.

4. Die Kenntnis der Grundlagen und die Möglichkeit der Anwendung physikalisch-chemischer Hilfsmethoden gehören heute zu dem unerläßlichen Rüstzeug eines modernen Anorganikers. Daher sind Methoden wie der RAMAN-Effekt (S. 305—310), die Magnetochemie (S. 473—482) usw. im vorliegenden Lehrbuch gebührend berücksichtigt worden. Stets wurde dabei das betreffende Problem nicht vom Standpunkt des Physikochemikers oder Physikers, sondern vom Standpunkt des Anorganikers aus betrachtet, der sich vornehmlich dafür interessiert, was diese Methoden zu leisten vermögen. Auch sonst wurde Wert darauf gelegt, in zusammenfassenden Darstellungen den Leser, soweit dies in einem Anfängerlehrbuch möglich ist, mit den modernen Problemen der anorganischen Chemie — wie z. B. dem aktiven Zustand der festen Materie (S. 378—384), der Silicatstruktur (S. 317—322), dem Atombau (S. 133—143, S. 535—545), der natürlichen und künstlichen Elementumwandlung (S. 545—586) usw. — vertraut zu machen.

Daneben wurden die technischen Verfahren der chemischen Industrie nirgends vernachlässigt, sondern in aller Ausführlichkeit — vgl. z. B. die Schwefelsäureherstellung (S. 201—204), die Ammoniaksynthese (S. 219—222), die Aluminiumherzeugung (S. 367—370), die Natronlaugegewinnung (S. 409—411), den Hochofenprozeß (S. 508—514) usw. — behandelt, um dem Leser den Blick auch für diese Fragen zu öffnen und ihn zu weiterem Buchstudium anzuregen.

5. Eine gute Abbildung besagt oft mehr als eine ganze Seite Text. Daher wurde besonderer Wert auf eine reiche Ausstattung des vorliegenden Buches mit didaktisch klarem und einprägsamem Bildmaterial gelegt. So sind nahezu alle 154 Abbildungen neu entworfen und gezeichnet worden. Dem gleichen Ziel der größeren didaktischen Übersichtlichkeit dient die drucktechnische Anordnung des Lehrstoffs, indem durch vielseitige Anwendung von Fett-, Sperr-, Schräg- und Kleindruck das Wesentliche gegenüber dem weniger Wesentlichen hervorgehoben und Blickpunkte für eine leichtere Orientierung innerhalb des Buches geschaffen wurden. Ebenso soll die bei verschiedenen Verbindungsklassen angewandte neuartige Systematik (vgl. z. B. S. 198 und 199, S. 256—259) zur leichteren gedächtnismäßigen Einprägung des Lehrstoffs beitragen.

So ist, hoffe ich, ein Anfängerlehrbuch entstanden, das in vielen Einzelheiten vom Herkömmlichen abweicht und das auf verhältnismäßig begrenztem Raum einen umfangreichen Wissensstoff in weitgehend vollständiger, moderner und didaktisch abgewogener Darstellung vermittelt. Im Zusammenwirken mit dem Verlag, dem ich für

sein Eingehen auf alle meine Wünsche bestens zu danken habe, wurde es dabei ermöglicht, das Buch trotz der völligen Umgestaltung des Stoffs, der Neuausstattung mit Abbildungen, des vergrößerten Seitenformats, der Vermehrung des Umfangs und der gediegenen Druck- und Papierausstattung zum bisherigen, an sich schon niedrigen Preis herauszubringen.

Herzlichen Dank schulde ich den Münchener Kollegen Prof. Dr. O. HÖNIGSCHMID, Prof. Dr. F. KLAGES, Dozent Dr. H. LUX und Dr.-Ing. O. STECHER für zahlreiche Anregungen und Hinweise beim Lesen der Korrekturen. Ebenso danke ich meiner lieben Frau für ihre wertvolle Mitarbeit bei der Anfertigung des umfangreichen Registers.

München, im November 1942.

Egon Wiberg

Vorwort zur 26. und 27. Auflage

Nachdem die im Jahre 1947 erschienene Doppelaufgabe des vorliegenden Lehrbuchs aus zeitbedingten Gründen nur ein photomechanischer Nachdruck der 24./25. Auflage (1945) war, wurde nunmehr der Text des Werkes wesentlich umgearbeitet und erweitert, um den großen Fortschritten der Chemie während der Kriegs- und Nachkriegszeit Rechnung zu tragen und um einige bisher etwas stiefmütterlich behandelte Teilgebiete stärker in Erscheinung treten zu lassen. Der aufmerksame Leser wird fast auf jeder Seite Verbesserungen, Einfügungen, Erweiterungen, Neufassungen entdecken. Die wesentlichsten Punkte der Umarbeitung seien im folgenden kurz zusammengefaßt:

1. Die in den vorhergehenden Auflagen bisher zu kurz gekommene Behandlung von Molekular- und Gitterstrukturen fand jetzt eingehendere Berücksichtigung. Hingewiesen sei etwa auf neu hinzugekommene Angaben über die Struktur von Elementen (z. B. Selen: S. 214; Tellur: S. 217; Phosphor: S. 248, 250f.; Arsen: S. 269; Antimon: S. 276; Wismut: S. 281; Germanium: S. 339; Zinn: S. 341), Wasserstoffverbindungen (z. B. Borwasserstoffe und Derivate: S. 355ff.; Aluminiumwasserstoff und Derivate: S. 375f.; Germaniumwasserstoffe: S. 339), Halogenverbindungen (z. B. Phosphornitrilchloride: S. 267f.; Kohlenstoffmonofluorid: S. 289; Aluminiumchlorid: S. 377; Siliciummonohalogenide: S. 314), Sauerstoffverbindungen (z. B. Selendioxyd: S. 215; Phosphor-tri- und -pentoxyd: S. 255, 256; Metaphosphorsäuren: S. 268; Arsentríoxyd: S. 272; Antimontrioxyde: S. 279; Silicate und Siliciumdioxyd: S. 317ff.; Borsäure und Borate: S. 362ff.; Aluminate: S. 373), Schwefel- und Stickstoffverbindungen (z. B. Schwefelstickstoff und Derivate: S. 242f., Borstickstoff: S. 365; Zinksulfid: S. 458) und vieles andere mehr. Dabei wurde Wert darauf gelegt, auch auf Zusammenhänge zwischen den Gittertypen hinzuweisen (z. B. S. 287) und die Gitter-Strukturen nicht vom Standpunkte des Kristallographen, also in Form von Elementarzellen wiederzugeben, sondern die Elementarzellen, dem Bedürfnis des Chemikers entsprechend, in Valenzstrukturbilder umzuzeichnen (vgl. etwa die Abbildungen 88 und 92).

2. Die erstaunlichen Fortschritte der amerikanischen Forschung auf dem Gebiet der künstlichen Elementumwandlung machten eine weitgehende Umgestaltung

und Neufassung vieler Abschnitte und Kapitel erforderlich. So wurden die synthetischen Elemente Technetium (S. 576f.), Promethium (S. 577), Astatium (S. 577f.), Francium (S. 578f.), Neptunium (S. 579ff.), Plutonium (S. 575, 581f.), Americium (S. 583), Curium (S. 583), Berkelium (S. 584) und Californium (S. 584) eingehend besprochen und an allen notwendigen Stellen im Text berücksichtigt. Die Grundlagen der Kernzersplitterung (S. 569f.) und Kernspaltung (S. 570ff.), der gesteuerten (S. 572ff.) und ungesteuerten Kern-Kettenreaktion (S. 575f.) und der damit zusammenhängenden Fragen des Uran- (S. 572f.) und Plutonium-Piles (S. 575), der Atomkraftanlage (S. 574), Atombombe (S. 575f.) usw. fanden ebenso Berücksichtigung wie etwa die Einordnung der Actiniden in das Periodensystem (S. 431), die Ergebnisse der modernen Mesonenforschung (S. 558f., 586), die Wirkungsweise des Cyclotrons (S. 561), der K-Einfang (S. 568), die Bedeutung der künstlichen radioaktiven Indikatoren (S. 569), die künstliche radioaktive Zerfallsreihe (S. 580), die Analogien zwischen Lanthaniden und Actiniden (S. 583f.) oder die Fortschritte auf dem Gebiete der Umwandlung von Energie in Masse (S. 585f.). Hierbei wurde darauf geachtet, den Bericht durch Einfügung neuer Abbildungen (vgl. etwa Abb. 158, 161, 162, 163, 164, 165) und neuer Tabellen (vgl. etwa S. 431, S. 580/581) zu ergänzen, wie allgemein auch alle übrigen tabellarischen Zusammenstellungen samt zugehörigem Text (vgl. etwa S. 27, 66, 67, 135, 313, 425, 427, 428, 429, 430, 431, 536, 539, 547, Klapptafel des Periodensystems) dem neuen Stand der Forschung angepaßt wurden.

3. Die Ergebnisse wichtiger neuer präparativer und systematischer anorganischer Forschungsarbeiten wurden neu aufgenommen oder in den Text eingearbeitet. Erwähnt seien etwa eine Reihe von Verbindungen des Schwefels (Polyschwefelwasserstoffe: S. 192f.; Sulfoxylsäure: S. 209f.; Schwefelstickstoff und Derivate: S. 242f.; Kobalt- und Nickelsulfide: S. 520f., 523), des Phosphors (schwarzer Phosphor: S. 250f.; Phosphornitrilchloride und Derivate: S. 267f.), des Siliciums (Silicone: S. 322f.; hochmolekulare Siliciumhalogenide: S. 313f.), des Bors (völlige Neufassung des Kapitels über Borwasserstoffe und Borwasserstoffderivate: S. 355ff.; Oxy-fluor-borsäuren: S. 361; Borazol: S. 365f.), des Aluminiums (Aluminiumwasserstoff und Derivate: S. 375f.; Aluminate: S. 373), der Übergangselemente (Mangan(V)-verbindungen: S. 503f., 505; Nitrosylprussiate: S. 528f.; Metallisonitrile: S. 529) oder Fortschritte auf dem Gebiete der Hydride (Wasserstoffverbindungen des Germaniums: S. 339, Berylliums: S. 388, Zinks: S. 457; Aluminium-bor-wasserstoff: S. 375; Beryllium-bor-wasserstoff: S. 358, 388; Lithium-aluminium-wasserstoff: S. 375f. usw.). Hinzu kamen zahlreiche weitere Änderungen und Ergänzungen verschiedenen Inhalts, wie die Einfügung eines weiteren anschaulichen Zahlenbeispiels über die Kleinheit der Atome und Moleküle (S. 30), die Einfügung einer zweiten Ableitung für den osmotischen Druck (S. 54f.), die Erweiterung des Abschnitts über die Verbreitung der Elemente durch eine Tabelle der Häufigkeiten in Atomprozenten (S. 68), die Abänderung der Angaben über die Assoziation des Fluorwasserstoffs (S. 95), die Einfügung von Daten über die Strömungsgeschwindigkeit von Elektronen in metallischen Leitern (S. 152), die Erweiterung des Kapitels über Durchdringungs-

komplexe (S. 157f.), die exaktere Fassung des Begriffs der „Einelektronenbindung“ (S. 193), die Einführung des Begriffs der Atombrückenbindung (Kationenbrücken: S. 193f., 218, 355; Anionenbrücken: S. 355ff., 375f., 377), die Einfügung einer Systematik der Sauerstoffsäuren und Oxyde des Stickstoffs (S. 228), die Erörterung des Begriffs der Isosterie (z. B. S. 230, 241, 300, 360, 361, 365, 366), die Vermehrung der Hinweise auf die Bedeutung der Doppelbindungsregel (z. B. S. 196, 246, 248, 255, 267, 279, 318, 323, 339), die Einfügung von Valenzstrichformeln für eine Reihe von Kieselsäuren (S. 319, 320), die teilweise Neufassung des Abschnitts über das Periodensystem der Lanthaniden (S. 430f.), die Vermehrung der Angaben über physikalische Eigenschaften der Lanthaniden (z. B. Atomgewichte: S. 466, Schmelzpunkte: S. 471, Dichten: S. 471, Ionenfarben: S. 472), die Erweiterung der Angaben über Uranverbindungen (S. 501) und viele weitere Änderungen kleineren Umfangs, die nicht im einzelnen aufgezählt werden können.

4. In Anbetracht der schon im ersten Vorwort betonten Bedeutung anschaulicher Abbildungen für das Verständnis wissenschaftlicher Fragen wurde ihre Anzahl weiter vermehrt. So kamen neu hinzu die Abbildungen 30 (Zustandekommen des osmotischen Drucks), 86 (Räumliche Molekularformel des weißen Phosphors P_4), 88 (Gitterstruktur des schwarzen Phosphors P_{∞}), 89 (Räumliche Molekularformel des Phosphortrioxids $(P_2O_3)_2$), 92 (Gitterstruktur des metallischen Arsens As_{∞}), 97 (Molekularstruktur des Kohlenstoffmonofluorids $(CF)_{\infty}$), 114 (Schema des Bleiakkumulators), 158 (Wirkungsweise des Cyclotrons), 161 (Schema der Uranspaltung), 162 (Ausbeuten der Uranspaltung), 163 (Uran-Pile), 164 (Schema der gesteuerten Kern-Kettenreaktion), 165 (Schema der ungesteuerten Kern-Kettenreaktion).

Trotz dieser umfangreichen Vermehrung des Wissensstoffes, die auch in der Erweiterung des Registers um mehrere tausend Stichworte und in der starken Vermehrung der Zahl der Seitenhinweise innerhalb des Textes zum Ausdruck kommt, konnte durch Streichung entbehrlicher und überholter Abschnitte der Zuwachs des äußeren Umfangs auf 56 Seiten (42 Seiten Text, 14 Seiten Register) begrenzt werden. —

Auch bei der vorliegenden Auflage hatte ich mich zahlreicher anregender Zuschriften von Kollegen zu erfreuen, deren Vorschläge weitgehend berücksichtigt wurden. Insbesondere danke ich den Herren R. FRICKE-Stuttgart, J. BIERRUM-Kopenhagen und G. T. SEABORG-Berkeley, die mich auf mancherlei Verbesserungsmöglichkeiten hinwiesen oder mir Unterlagen für die Modernisierung von Abschnitten zur Verfügung stellten. Aufmerksamen studentischen Lesern verdanke ich die Beseitigung einer Reihe von Druckfehlern und Unklarheiten. Meiner lieben Frau danke ich für die mühevollen Arbeit der Neufassung des umfangreichen Registers, wobei auch Fräulein RENATE HOFMANN wertvolle Dienste leistete.

Die durch den Zusatz „II“ gekennzeichneten Seitenhinweise beziehen sich auf die letzte (26.) Auflage (1949) des zweiten (organischen) Teils des vorliegenden Lehrbuchs.

München, im Januar 1951

Egon Wiberg

Vorwort zur 28. und 29. Auflage

Die starke Nachfrage nach dem vorliegenden Lehrbuch machte schon kurz nach Erscheinen der letzten Doppelaufgabe die Vorbereitung einer neuen Doppelaufgabe erforderlich. Trotz der Kürze der für die Überarbeitung zur Verfügung stehenden Zeit wurden auch dieses Mal zahlreiche Ergänzungen und Umänderungen vorgenommen. Sie betreffen namentlich das Gebiet der Hydride und Mischhydride, auf dem in letzter Zeit zahlreiche Fortschritte erzielt werden konnten. So wurden u. a. neu aufgenommen: Der Beryllium-aluminium-wasserstoff $\text{BeH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3$ (S. 388), der Magnesium-wasserstoff MgH_2 und seine Mischhydride mit Bor- und Aluminiumwasserstoff, $\text{MgH}_2 \cdot 2\text{BH}_3$ bzw. $\text{MgH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3$ (S. 390f.), der Gallium-aluminium-wasserstoff $\text{GaH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3$ (S. 385), der Indium-aluminium-wasserstoff $\text{InH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3$ (S. 385), der Thallium-gallium-wasserstoff $\text{TlH}_3 \cdot 3\text{GaH}_3$ (S. 386), der Zinn-aluminium-wasserstoff $\text{SnH}_4 \cdot 4\text{AlH}_3$ (S. 344) und der Titan-aluminium-wasserstoff $\text{TiH}_4 \cdot 4\text{AlH}_3$ (S. 484). Modernisiert und erweitert wurden die Abschnitte über die Darstellung von Borwasserstoffen (S. 356), Siliciumwasserstoffen (S. 311f.), Germaniumwasserstoffen (S. 339) und Zinkwasserstoff (S. 457), nachdem in der Einwirkung von Lithium-aluminium-wasserstoff LiAlH_4 (S. 375f.) auf Metallchloride eine neue, vorteilhafte Methode zur Darstellung von Hydriden und Mischhydriden vorliegt. Eine neue Fassung erhielten die Abschnitte über das Schwefelmonoxyd (S. 197), die Disproportionierung und Zersetzung des Hydroxylamins (S. 239f.) und die Enthärtung des Wassers (S. 396). Die Actinidennatur des Urans wurde ausführlicher begründet (S. 501). Darüber hinaus finden sich an zahlreichen anderen Stellen Erweiterungen und Ergänzungen, wie etwa über die natürliche Radioaktivität des Indiums (S. 548), die Elementumwandlung mit Kohlenstoffkernen (S. 560, 584), die Radioaktivität des Neutrons (S. 564), die Periodizität der Actiniden (S. 584) oder Ausnahmen der MATTHEWSchen Regel (S. 538). Weiterhin wurde der Text sorgfältig auf Druckfehler und mißverständliche Formulierungen geprüft und an manchen Stellen (z. B. bezüglich der Anregung von Freiheitsgraden der Rotation, S. 76) berichtigt.

So ist auch die vorliegende neue Auflage bestrebt, den modernen Stand der Wissenschaft wiederzugeben und sich neue Freunde zu den alten zu erwerben.

München, im Oktober 1951

Egon Wiberg

Vorwort zur 30. und 31. Auflage

Die rasche Aufeinanderfolge der letzten Auflagen (1951: 26., 27., 28. u. 29. Auflage) machte größere Änderungen und Ergänzungen im Text nicht erforderlich. Die Bearbeitung beschränkte sich daher darauf, festgestellte Druckfehler zu beseitigen, mißverständliche Stellen zu korrigieren und die physikalischen Konstanten, soweit erforderlich, dem neuen Stand der Kenntnisse anzupassen.

München, im Herbst 1952

Egon Wiberg

Inhaltsübersicht

	Seite
Einleitung	1
Atom und Molekül	
Kapitel I. Der reine Stoff	3
1. Homogene und heterogene Systeme	3
2. Zerlegung heterogener Systeme	4
a. Zerlegung auf Grund verschiedener Dichten	4
b. Zerlegung auf Grund verschiedener Teilchengrößen	5
3. Zerlegung homogener Systeme	6
a. Zerlegung auf physikalischem Wege	6
α . Phasenscheidung durch Temperaturänderung	6
Verdampfen und Verdichten	7
Schmelzen und Erstarren	8
β . Phasenscheidung durch Lösungsmittel	8
b. Zerlegung auf chemischem Wege	8
4. Element und Verbindung	9
Kapitel II. Atom- und Molekularlehre	11
1. Gewichtsverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Der Atombegriff.	11
a. Experimentalbefunde	11
α . Gesetz von der Erhaltung der Masse	11
β . Stöchiometrische Gesetze	12
Gesetz der konstanten Proportionen	12
Gesetz der multiplen Proportionen.	14
Gesetz der äquivalenten Proportionen	14
b. DALTONS Atomhypothese.	15
2. Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Der Molekülbegriff.	16
a. Experimentalbefunde	16
b. AVOGADROS Molekularhypothese.	17
Kapitel III. Atom- und Molekulargewichtsbestimmung	20
1. Relative Atom- und Molekulargewichte	20
a. Wahl einer Bezugseinheit	20
b. Bestimmung relativer Molekulargewichte	21
α . Zustandsgleichung idealer Gase	21
β . Methoden der Molekulargewichtsbestimmung	24
c. Bestimmung relativer Atomgewichte	26
d. Stöchiometrische Berechnungen	28
2. Absolute Atom- und Molekulargewichte	29
Kapitel IV. Das Wasser und seine Bestandteile.	31
1. Der Sauerstoff	31
a. Vorkommen	31
b. Darstellung.	31
α . Aus Luft	31
β . Aus Wasser	34
γ . Aus festen Sauerstoffverbindungen	34

	Seite
c. Physikalische Eigenschaften	35
d. Chemische Eigenschaften	35
2. Der Wasserstoff	37
a. Vorkommen	37
b. Darstellung	37
α . Aus Wasser	37
β . Aus Säuren	39
c. Physikalische Eigenschaften	39
d. Chemische Eigenschaften	42
e. Die chemische Reaktionswärme	44
f. Atomarer Wasserstoff	46
3. Das Wasser	48
a. Vorkommen	48
b. Reinigung	49
c. Physikalische Eigenschaften	50
α . Aggregatzustände des Wassers	50
β . Zustandsdiagramm des Wassers	51
γ . Osmotischer Druck wässriger Lösungen	53
δ . Molekulargewichtsbestimmung in Lösungen	57
d. Chemische Eigenschaften	58
Kapitel V. Die Luft und ihre Bestandteile	59
1. Der Stickstoff	59
a. Vorkommen	59
b. Darstellung	59
α . Aus Luft	59
β . Aus Ammoniak	60
c. Physikalische Eigenschaften	60
d. Chemische Eigenschaften	60
2. Die Luft	61
a. Zusammensetzung der Luft	61
b. Kreislauf des Sauerstoffs	62
c. Kreislauf des Stickstoffs	63
d. Flüssige Luft	64
Kapitel VI. Das Periodensystem der Elemente (I. Teil)	65
1. Gekürztes Periodensystem	65
2. Verbreitung der Elemente	68
Hauptgruppen des Periodensystems	
Kapitel VII. Die Gruppe der Edelgase	70
1. Geschichtliches	70
2. Vorkommen	71
3. Gewinnung	71
a. Aus Luft	71
b. Aus Erdgasen	73
c. Aus Mineralien	73
4. Physikalische Eigenschaften	73
5. Anwendung	73
6. Spezifische Wärme chemischer Stoffe	75
a. Gasförmige Stoffe	75
b. Feste Stoffe	77
Kapitel VIII. Die Gruppe der Halogene	78
1. Freie Halogene	78
a. Das Chlor	78
α . Vorkommen	78
β . Darstellung	78
Aus Chlorwasserstoff (Salzsäure)	78
Aus Natriumchlorid	80
γ . Physikalische Eigenschaften	80
δ . Chemische Eigenschaften	80

	Seite
b. Photochemische Reaktionen	82
c. Das Fluor	84
d. Das Brom	85
e. Das Jod	86
2. Wasserstoffverbindungen der Halogene	87
a. Chlorwasserstoff	87
α . Darstellung	87
β . Eigenschaften	88
b. Die Lehre von der elektrolytischen Dissoziation	89
α . Qualitative Beziehungen	89
β . Quantitative Beziehungen	91
Ionenladung	91
Dissoziationsgrad	92
γ . Ionenreaktionen	93
c. Fluorwasserstoff	95
d. Bromwasserstoff	96
e. Jodwasserstoff	97
3. Das chemische Gleichgewicht	98
a. Die Reaktionsgeschwindigkeit	99
α . Die „Hin“-Reaktion	99
β . Die „Rück“-Reaktion	100
γ . Die Gesamtreaktion	100
b. Der Gleichgewichtszustand	102
α . Das Massenwirkungsgesetz	102
β . Sonderanwendungen des Massenwirkungsgesetzes	104
Das Verteilungsgesetz	104
Die elektrolytische Dissoziation	105
Allgemeines	105
Dissoziation schwacher Elektrolyte	106
c. Die Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung	108
α . Beschleunigung durch Katalysatoren	109
β . Beschleunigung durch Temperaturerhöhung	110
d. Die Verschiebung von Gleichgewichten	111
α . Qualitative Beziehungen	111
Das Prinzip von LE CHATELIER	111
Folgerungen des Prinzips von Le CHATELIER	111
β . Quantitative Anwendungsbeispiele	113
Die Hydrolyse	113
Die Neutralisation	114
e. Heterogene Gleichgewichte	116
α . Fest-gasförmige Systeme	117
β . Fest-flüssige Systeme	118
4. Sauerstoffverbindungen der Halogene	118
a. Sauerstoffsäuren des Chlors	118
α . Übersicht und Nomenklatur	118
β . Unterchlorige Säure	119
Darstellung	119
Eigenschaften	120
Salze	120
γ . Chlorige Säure	121
δ . Chlorsäure	122
Darstellung	122
Eigenschaften	122
Salze	123
ϵ . Überchlorsäure	123
b. Oxyde des Chlors	124
α . Dichloroxyd	124
β . Chlordioxyd	124

	Seite
γ . Dichlorhexoxyd	125
δ . Dichlorheptoxyd	126
c. Oxyde des Fluors	126
α . Difluoroxyd	126
β . Difluordioxyd	126
d. Sauerstoffsäuren und Oxyde des Broms	127
e. Sauerstoffsäuren und Oxyde des Jods	128
5. Verbindungen der Halogene untereinander	129
6. Vergleichende Übersicht über die Gruppe der Halogene	131
Kapitel IX. Die Elektronentheorie der Valenz	133
1. Der Bau der Atome	133
a. Allgemeines	133
b. Die Elektronenhülle	134
c. Die Atomspektren	137
α . Die „äußeren“ Spektren	139
β . Die „inneren“ Spektren	141
2. Die chemische Bindung	143
a. Verbindungen erster Ordnung	143
α . Die Ionenbindung	144
Das Ionengitter	144
Die Ionenwertigkeit	145
Die Isomorphie	146
β . Die Atombindung	147
Die Atomwertigkeit	147
Die Ionenbildung	149
Das Tetraedermodeil	149
Das Dipolmoment	150
γ . Die Metallbindung	151
Das Metallgitter	151
Die Legierungen	152
δ . Übergänge zwischen den verschiedenen Bindungsarten	153
b. Verbindungen höherer Ordnung	154
α . Komplexbildung am Anion	154
Die koordinative Bindung	154
Die Valenzstrichformel	156
β . Komplexbildung am Kation	157
Durchdringungskomplexe	157
Anlagerungskomplexe	158
c. Das Äquivalentgewicht	159
Kapitel X. Die Gruppe der Chalkogene	160
1. Der Sauerstoff	160
a. Oxydation und Reduktion	160
α . Ableitung eines neuen Oxydations- und Reduktionsbegriffs	160
β . Die elektrochemische Spannungsreihe	162
Das Normalpotential	162
Die elektrochemische Wertigkeit	166
Die Konzentrationsabhängigkeit des Einzelpotentials	167
γ . Die elektrolytische Zersetzung	169
δ . Ableitung eines neuen Säure- und Basebegriffs	171
b. Ozon	173
α . Darstellung	173
β . Physikalische Eigenschaften	174
γ . Chemische Eigenschaften	174
c. Wasserstoffperoxyd	175
α . Darstellung	175
β . Physikalische Eigenschaften	176
γ . Chemische Eigenschaften	176

	Seite
δ. Salze	177
Natriumperoxyd	177
Bariumperoxyd	178
2. Der Schwefel	178
a. Elementarer Schwefel	178
α. Vorkommen	178
β. Gewinnung	179
Aus natürlichen Vorkommen	179
Aus Schwefelwasserstoff	180
Aus Schwefeldioxyd	182
γ. Physikalische Eigenschaften	182
δ. Das Zustandsdiagramm des Schwefels	184
Allotropie und Polymorphie	184
Das Phasengesetz von GIBBS	187
ε. Chemische Eigenschaften	188
b. Wasserstoffverbindungen des Schwefels	189
α. Schwefelwasserstoff	189
β. Polyschwefelwasserstoffe	192
c. Halogenverbindungen des Schwefels	193
d. Oxyde des Schwefels	194
α. Schwefeldioxyd	195
β. Schwefeltrioxyd	196
γ. Sonstige Schwefeloxyde	197
e. Sauerstoffsäuren des Schwefels	198
α. Systematik und Konstitution	198
β. Schweflige Säure	199
γ. Schwefelsäure	201
Darstellung	201
Kontaktverfahren	201
Bleikammerverfahren	203
Physikalische Eigenschaften	204
Chemische Eigenschaften	205
δ. Unterschweiflige Säure. Unter-dischweiflige Säure. Unter-dischwefelsäure	208
ε. Peroxymonoschwefelsäure. Peroxy-dischwefelsäure	210
ζ. Thioschwefelsäure	211
η. Polythionsäuren	212
3. Das Selen	213
a. Elementares Selen	213
b. Verbindungen des Selen	214
4. Das Tellur	216
5. Das Polonium	217
6. Vergleichende Übersicht über die Gruppe der Chalkogene	217
Kapitel XI. Die Stickstoffgruppe	219
1. Der Stickstoff	219
a. Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs	219
α. Ammoniak	219
Darstellung	219
Aus den Elementen	219
Aus Gaswasser	222
Physikalische Eigenschaften	223
Chemische Eigenschaften	223
β. Hydrazin	224
γ. Stickstoffwasserstoffsäure	225
b. Halogenverbindungen des Stickstoffs	227
c. Oxyde des Stickstoffs	228
α. Distickstoff-oxyd	229
β. Stickstoffoxyd	230
γ. Distickstoff-trioxyd	232
δ. Stickstoffdioxyd. Distickstoff-tetroxyd	232
ε. Distickstoff-pentoxyd	233

	Seite
d. Sauerstoffsäuren des Stickstoffs	233
α. Salpetersäure	234
Darstellung	234
Physikalische Eigenschaften	235
Chemische Eigenschaften	235
β. Salpetrige Säure	237
γ. Hydroxylamin	239
δ. Untersalpetrige Säure	241
e. Schwefelverbindungen des Stickstoffs	242
2. Der Phosphor	246
a. Elementarer Phosphor	246
α. Vorkommen	246
β. Darstellung	247
γ. Eigenschaften	248
Weißer Phosphor	248
Violetter (roter) Phosphor	250
Schwarzer Phosphor	250
δ. Verwendung	251
b. Wasserstoffverbindungen des Phosphors	251
α. Phosphin	251
β. Diphosphin	253
c. Halogenverbindungen des Phosphors	253
d. Oxyde des Phosphors	255
e. Sauerstoffsäuren des Phosphors	256
α. Systematik und Konstitution	256
β. Phosphorsäure	259
Orthophosphorsäure	259
Pyrophosphorsäure	261
Metaphosphorsäure	262
Phosphathaltige Düngemittel	263
γ. Phosphorige Säure	264
δ. Unterphosphorige Säure. Unter-diphosphorsäure	265
ε. Peroxymonophosphorsäure. Peroxy-diphosphorsäure	266
f. Schwefelverbindungen des Phosphors	266
g. Stickstoffverbindungen des Phosphors	267
3. Das Arsen	268
a. Elementares Arsen	268
b. Arsenwasserstoff	270
c. Halogenverbindungen des Arsens	271
d. Sauerstoffverbindungen des Arsens	271
α. Arsentrioxyd. Arsenige Säure	272
β. Arsenpentoxyd. Arsensäure	274
e. Schwefelverbindungen des Arsens	274
4. Das Antimon	276
a. Elementares Antimon	276
b. Antimonwasserstoff	277
c. Halogenverbindungen des Antimons	278
d. Sauerstoffverbindungen des Antimons	279
e. Schwefelverbindungen des Antimons	280
5. Das Wismut	281
a. Elementares Wismut	281
b. Verbindungen des Wismuts	282
6. Vergleichende Übersicht über die Stickstoffgruppe	283
Kapitel XII. Die Kohlenstoffgruppe	285
1. Der Kohlenstoff	285
a. Elementarer Kohlenstoff	285
α. Vorkommen	285
β. Physikalische Eigenschaften	285
Diamant	287
Graphit	288

	Seite
γ. Adsorption an Aktivkohle.	290
Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme	290
Aktivkohlen	291
δ. Chemische Eigenschaften	292
b. Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs	293
c. Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs	295
α. Kohlendioxyd	295
β. Kohlenmonoxyd	297
Darstellung	297
Eigenschaften	300
d. Natürliche Kohle und ihre technische Verwertung	301
α. Trockene Destillation von Kohle.	302
Verkokung.	302
Verschwelung	303
β. Kohlehydrierung	304
2. Der SMEKAL-RAMAN-Effekt	305
a. Wesen des SMEKAL-RAMAN-Effekts	305
α. Experimentalbefund	305
β. Deutung.	306
b. Anwendung des SMEKAL-RAMAN-Effekts	307
α. Lage der RAMAN-Linien.	308
β. Zahl der RAMAN-Linien	309
3. Das Silicium	310
a. Elementares Silicium	310
b. Wasserstoffverbindungen des Siliciums	311
c. Halogenverbindungen des Siliciums	313
d. Sauerstoffverbindungen des Siliciums	315
α. Siliciumdioxyd	315
β. Kieselsäuren. Silicate.	317
γ. Natürliche Silicate	321
δ. Silicone	322
e. Sonstige Siliciumverbindungen	324
f. Kolloiddisperse Systeme	324
α. Vergleich grob-, kolloid- und molekulardisperser Lösungen	325
β. Beständigkeit kolloider Lösungen	328
γ. Kieselgele	329
g. Technische Silicate	330
α. Glas	330
Zusammensetzung von Gläsern	330
Darstellung und Verarbeitung von Gläsern	332
Färbung und Trübung von Gläsern	332
β. Tonwaren	333
Tongut	334
Baustoffe	334
Geschirr.	335
Tonzeug.	336
Steinzeug	336
Porzellan	336
4. Das Germanium.	338
a. Elementares Germanium.	338
b. Germanium(IV)-Verbindungen	339
c. Germanium(II)-Verbindungen	340
5. Das Zinn	340
a. Elementares Zinn.	340
b. Zinn(II)-Verbindungen	342
c. Zinn(IV)-Verbindungen	344
6. Das Blei	346
a. Elementares Blei	346
b. Blei(II)-Verbindungen	348
c. Blei(IV)-Verbindungen	350
d. Der Bleiakкумулятор	352
7. Vergleichende Übersicht über die Kohlenstoffgruppe	353

	Seite
Kapitel XIII. Die Borgruppe	354
1. Das Bor	354
a. Elementares Bor	354
b. Wasserstoffverbindungen des Bors	355
c. Halogenverbindungen des Bors	360
d. Sauerstoffverbindungen des Bors	362
e. Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen des Bors	364
2. Das Aluminium	366
a. Elementares Aluminium	366
α. Vorkommen	366
β. Darstellung	367
Gewinnung von reinem Aluminiumoxyd	367
Gewinnung aus Bauxit	367
Gewinnung aus Ton	369
Schmelzelektrolyse des Aluminiumoxyds	369
γ. Physikalische Eigenschaften	371
δ. Chemische Eigenschaften	371
ε. Anwendungen	372
b. Sauerstoffverbindungen des Aluminiums	373
c. Sonstige Aluminiumverbindungen	375
3. Der aktive Zustand der festen Materie	378
a. Energie-inhalt und Oberflächenentwicklung	378
α. Zerteilungsgrad	378
β. Oberflächenbeschaffenheit	382
b. Energie-inhalt und Gitterstörungen	382
c. Energie-inhalt und Gleichgewichtskonstante	383
4. Gallium, Indium, Thallium	384
5. Vergleichende Übersicht über die Borgruppe	386
Kapitel XIV. Die Gruppe der Erdalkalimetalle	387
1. Das Beryllium	387
2. Das Magnesium	389
a. Elementares Magnesium	389
b. Verbindungen des Magnesiums	390
3. Das Calcium	392
a. Elementares Calcium	392
b. Verbindungen des Calciums	393
c. Mörtel	399
α. Luftmörtel	399
β. Wassermörtel	400
4. Das Strontium	401
5. Das Barium	401
6. Das Radium	403
7. Vergleichende Übersicht über die Gruppe der Erdalkalimetalle	403
Kapitel XV. Die Gruppe der Alkalimetalle	405
1. Das Natrium	405
a. Elementares Natrium	405
b. Verbindungen des Natriums	407
α. Natriumchlorid (Kochsalz)	407
β. Natriumhydroxyd (Ätznatron)	409
γ. Natriumsulfat (Glaubersalz)	411
δ. Natriumnitrat (Chilesalpeter)	412
ε. Natriumcarbonat (Soda)	413
2. Das Kalium	414
a. Elementares Kalium	414
b. Verbindungen des Kaliums	415
α. Kalisalz-Lagerstätten	415
β. Kaliumchlorid	416
γ. Kaliumhydroxyd (Ätzkali)	417

	Seite
δ. Kaliumsulfat	417
ε. Kaliumnitrat (Salpeter).	417
ζ. Kaliumcarbonat (Pottasche).	418
η. Kalihaltige Düngemittel.	419
3. Das Lithium, Rubidium und Caesium	419
4. Das Ammonium	420
a. Freies Ammonium	420
b. Ammoniumsalze	421
5. Vergleichende Übersicht über die Gruppe der Alkalimetalle	423

Nebengruppen des Periodensystems

Kapitel XVI. Das Periodensystem der Elemente (II. Teil).	424
1. Elemente der Nebengruppen	424
a. Bau der Elektronenhüllen	424
b. Einordnung in das Periodensystem	426
2. Elemente der Lanthaniden- und Actinidengruppe	430
Kapitel XVII. Die Kupfergruppe	432
1. Das Kupfer	432
a. Elementares Kupfer.	432
b. Kupfer(I)-Verbindungen	435
c. Kupfer(II)-Verbindungen	436
2. Das Silber	438
a. Elementares Silber	438
α. Vorkommen	438
β. Darstellung von Rohsilber	438
Aus Silbererzen	438
Aus Werkblei	439
Anreicherung des Silbers	439
Isolierung des angereicherten Silbers	440
γ. Reinigung von Rohsilber	440
δ. Physikalische Eigenschaften	440
ε. Chemische Eigenschaften	441
ζ. Verwendung	441
b. Silber(I)-Verbindungen.	441
c. Silber(II)-Verbindungen	443
d. Der photographische Prozeß	444
3. Das Gold.	446
a. Elementares Gold.	446
b. Verbindungen des Golds.	447
4. Schmelz- und Erstarrungsdiagramme binärer Systeme.	448
a. Abscheidung reiner Stoffe	448
α. Keine Verbindungsbildung	448
β. Bildung einer Verbindung.	451
b. Abscheidung von Mischkristallen	451
α. Lückenlose Mischungsreihe	451
β. Vorhandensein einer Mischungslücke	453
Kapitel XVIII. Die Zinkgruppe	454
1. Das Zink	454
a. Elementares Zink.	454
α. Vorkommen	454
β. Gewinnung	454
γ. Physikalische Eigenschaften	455
δ. Chemische Eigenschaften	456
b. Verbindungen des Zinks.	457
2. Das Cadmium.	458

	Seite
3. Das Quecksilber	459
a. Elementares Quecksilber	459
b. Quecksilber(I)-Verbindungen	460
c. Quecksilber(II)-Verbindungen	462
Kapitel XIX. Die Gruppe der seltenen Erdmetalle	465
1. Das Scandium, Yttrium und Lanthan	465
2. Das Actinium	466
3. Die Lanthaniden	466
a. Geschichtliches	467
b. Vorkommen	467
α . Allgemeines	467
β . Wichtige Mineralien	468
γ . Häufigkeit	469
c. Trennung	469
α . Durch Fraktionierung	469
β . Durch Wertigkeitsänderung	470
d. Physikalische Eigenschaften	471
e. Chemische Eigenschaften	473
4. Magnetochemie	473
a. Magnetische Grundbegriffe	473
b. Die magnetische Suszeptibilität	475
c. Der Diamagnetismus	477
d. Der Paramagnetismus	479
α . Allgemeines	479
β . Anwendungsbeispiele	481
Kapitel XX. Die Titangruppe	483
1. Das Titan	483
2. Das Zirkon	484
3. Das Hafnium	485
4. Das Thorium	485
Kapitel XXI. Die Vanadingruppe	486
1. Das Vanadin	486
2. Das Niob und Tantal	487
3. Das Protactinium	487
Kapitel XXII. Die Chromgruppe	488
1. Das Chrom	488
a. Elementares Chrom	488
b. Chrom(VI)-Verbindungen	489
α . Chromate	489
β . Peroxy-chromate	492
c. Chrom(III)-Verbindungen	494
d. Chrom(II)-Verbindungen	495
e. Isomerie komplexer Verbindungen	495
2. Das Molybdän	497
3. Das Wolfram	498
a. Elementares Wolfram	498
b. Verbindungen des Wolframs	498
4. Das Uran	500
Kapitel XXIII. Die Mangangruppe	502
1. Das Mangan	502
a. Elementares Mangan	502
b. Verbindungen des Mangans	503
2. Das Rhenium	505
a. Elementares Rhenium	505
b. Verbindungen des Rheniums	506

	Seite
Kapitel XXIV. Die Eisengruppe	507
1. Das Eisen	507
a. Elementares Eisen	507
α . Vorkommen	507
β . Darstellung	508
Erzeugung von Roheisen	508
Gewinnung von Stahl	511
Stahllegierungen	513
γ . Physikalische Eigenschaften	514
δ . Chemische Eigenschaften	514
b. Eisen(II)-Verbindungen	515
c. Eisen(III)-Verbindungen	516
d. Komplexe Eisenverbindungen	518
2. Das Kobalt	519
3. Das Nickel	522
4. Die Metallcarbonyle	523
a. Systematik und Konstitution	524
α . Monomolekulare Typen	524
β . Höhermolekulare Typen	525
b. Darstellung	526
c. Eigenschaften	526
d. Nitrosylcarbonyle	528
e. Metallisonitrile	529
Kapitel XXV. Die Gruppe der Platinmetalle	530
1. Vorkommen	530
2. Gewinnung	530
3. Physikalische Eigenschaften	531
4. Chemische Eigenschaften	531
a. Osmiumgruppe	531
b. Iridiumgruppe	532
c. Platingruppe	532
5. Verwendung	534
Kapitel XXVI. Die natürliche Elementumwandlung	535
1. Der Atomkern	535
a. Bau der Atomkerne	535
α . Urbausteine der Materie	535
Proton und Neutron	535
Negatron und Positron	538
β . Präparative Isolierung von Isotopen	540
γ . Leichter und schwerer Wasserstoff	541
b. Drall der Atomkerne	543
2. Die natürliche Radioaktivität	545
a. Radioaktive Elemente	545
α . Verschiebungsgesetz	545
β . Zerfallsreihen	546
b. Radioaktive Strahlung	548
α . Geschichtliches	548
β . Energieinhalt	549
γ . Wechselwirkung mit Materie	551
δ . Radioaktive Indikatoren	553
c. Radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit	554
α . Halbwertszeit	554
β . Radioaktives Gleichgewicht	555
γ . Altersbestimmung von Mineralien	556
d. Radioaktiver Energieumsatz	557
α . Massenverlust durch Strahlung	557
β . Packungsanteil	558

	Seite
Kapitel XXVII. Die künstliche Elementumwandlung	560
1. Die Kern-Einzelreaktion	560
a. Die einfache Kernreaktion	562
α . Methoden der Kernumwandlung	562
Kernumwandlung mit Heliumkernen	562
Kernumwandlung mit Wasserstoffkernen	565
Kernumwandlung mit Neutronen	567
Kernumwandlung mit γ -Strahlen	568
β . Die künstliche Radioaktivität	568
b. Die Kernzersplitterung	569
c. Die Kernspaltung	570
2. Die Kern-Kettenreaktion	572
a. Die gesteuerte Kern-Kettenreaktion	572
b. Die ungesteuerte Kern-Kettenreaktion	575
3. Die Elemente 43, 61, 85 und 87	576
a. Das Technetium	576
b. Das Promethium	577
c. Das Astatium	577
d. Das Francium	578
4. Die Transurane	579
a. Das Neptunium	579
b. Das Plutonium	581
c. Das Americium	583
d. Das Curium	583
e. Berkelium und Californium	584
5. Die gegenseitige Umwandlung von Masse und Energie	584
Register	587

Einleitung

Die Chemie ist die Lehre von den Stoffen und Stoffänderungen, die Physik — ihre Schwesterwissenschaft — die Lehre von den Zuständen und Zustandsänderungen. Einige Beispiele mögen diesen Unterschied erläutern:

Hält man einen Platindraht in eine nichtleuchtende Gasflamme, so beginnt er zu glühen. Zieht man ihn wieder aus der Flamme heraus, so kühlt er sich ab, und im abgekühlten Zustande ist an ihm keine Änderung gegenüber dem Ausgangszustande zu bemerken. Hier handelt es sich um einen physikalischen Vorgang: das Glühen stellt nur eine vorübergehende Zustandsänderung dar. Sobald die Ursache dieser Zustandsänderung beseitigt ist, kehrt der Draht in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Hält man aber einen Magnesiumdraht in die Flamme, so verbrennt dieser mit glänzender Lichterscheinung zu einem weißen Pulver („*Magnesiumoxyd*“), das von dem ursprünglichen Magnesium vollkommen verschieden ist. Hier hat man es mit einem chemischen Vorgang zu tun: beim Erhitzen verwandelt sich der Magnesiumdraht in einen anderen Stoff.

Als weiteres Beispiel sei das Verhalten zweier weißer kristallisierter Stoffe, Naphthalin und Rohrzucker, beim Verdampfen betrachtet. Bringt man Naphthalin in einer Retorte auf steigende Temperaturen, so schmilzt es zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit, beginnt dann zu sieden, destilliert über und kondensiert sich in einem vorgelegten kalten Gefäß wieder zu festem weißem Naphthalin. Dieses destillierte Naphthalin gleicht vollkommen dem undestillierten. Der Stoff hat also durch das Schmelzen, Verdampfen und Verdichten nur wiederholt seine Zustandsform geändert, ist aber an sich derselbe geblieben. Es liegt also ein physikalischer Vorgang vor. Erhitzt man dagegen Rohrzucker auf steigende Temperaturen, so beobachtet man ganz andere Erscheinungen. Auch hier tritt zu Beginn ein Schmelzen ein, doch färbt sich der Rohrzucker dann bald braun. Bei stärkerem Erhitzen wird die Masse noch dunkler, während eine braune Flüssigkeit überdestilliert und ein eigenartiger Geruch wahrzunehmen ist. Schließlich bleibt in der Retorte eine verkohlte, poröse Masse („*Zuckerkohle*“) zurück. Beim Rohrzucker tritt also beim Erhitzen eine bleibende stoffliche Änderung ein: wir haben es mit einem chemischen Vorgang zu tun.

Als drittes Beispiel diene das Verhalten eines Metalldrahts und das Verhalten von angesäuertem Wasser beim Hindurchleiten eines elektrischen Stroms. Der Metalldraht zeigt, solange der Strom fließt, andere Eigenschaften, z. B. in magnetischer Hinsicht. Schaltet man den Strom ab, so verschwinden diese Eigenschaften wieder und es kehrt der ursprüngliche Zustand zurück. Hier handelt es sich um einen physikalischen Vorgang. Bei dem angesäuerten Wasser verursacht der Strom dagegen eine Gasentwicklung, und das aus dem Wasser gebildete Gas („*Knallgas*“) hat

ganz andere Eigenschaften als das Wasser selbst. Hier ist eine bleibende Änderung des Stoffes eingetreten: es hat ein chemischer Vorgang stattgefunden.

Entsprechend dieser Definition der Chemie als der Lehre von den Stoffen und Stoffänderungen müssen wir uns zunächst mit dem Begriff des Stoffs und speziell des reinen Stoffs befassen, zumal sich dabei Gelegenheit bietet, eine Reihe chemischer Grundoperationen, Grundbegriffe und Grundgeräte kennenzulernen. Vom Begriff des reinen Stoffs ausgehend sollen dann die für die Gewichts- und Volumenverhältnisse bei chemischen Umsetzungen geltenden Grundgesetze behandelt werden, deren experimentelle Ableitung das Arbeiten mit reinen Stoffen voraussetzt. Die chemischen Grundgesetze ihrerseits werden uns dann zur Aufstellung der für das Verständnis chemischer Reaktionen grundlegenden Lehre vom Atom und Molekül führen.

Atom und Molekül

Kapitel I

Der reine Stoff

1. Homogene und heterogene Systeme

Die chemischen Eigenschaften eines aus einem gegebenen Material bestehenden Körpers sind praktisch unabhängig von seiner Größe und Gestalt¹. Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, Körper, die sich nur in Größe und Gestalt voneinander unterscheiden, sonst aber in allen spezifischen Eigenschaften (wie Farbe, Dichte, elektrischer Leitfähigkeit, Löslichkeit, chemischen Reaktionen usw.) miteinander übereinstimmen, unter einem Sammelbegriff zusammenzufassen. Dieser Sammelbegriff ist der Begriff „Stoff“. Ein Messer, ein Bohrer, eine Schere, eine Schreibfeder unterscheiden sich beispielsweise voneinander durch Größe und Gestalt; sieht man aber von diesen beiden Eigenschaften ab, so bleibt ein Eigenschaftskomplex zurück: der Stoff „Stahl“.

Marmor, Granit, Messing, Schwefel sind derartige Stoffe. Will man den stofflichen Aufbau der Umwelt näher erforschen, so wird man sich zunächst die Frage vorlegen, ob ein vorgegebener Stoff äußerlich einheitlich oder uneinheitlich ist. Dies läßt sich häufig schon mit bloßem Auge, in anderen Fällen erst unter dem Mikroskop feststellen. Betrachtet man z. B. Schwefel oder Messing oder Marmor unter dem Mikroskop, so stellt man fest, daß sie einheitlich aufgebaut sind. Derartige Stoffe nennt man „homogene Stoffe“ oder allgemeiner auch „homogene Systeme“. Der Granit dagegen erweist sich schon mit bloßem Auge als uneinheitlicher, „heterogener Stoff“ („heterogenes System“). Er enthält weiße, halbdurchsichtige, sehr harte Anteile („Quarz“), weichere, rötliche oder gelbliche, undurchsichtige Stücke („Feldspat“) und silber- oder schwarzglänzende, leicht in Blättchen spaltbare Teilchen („Glimmer“), besteht also aus drei verschiedenen — in sich wieder homogenen — festen Anteilen.

In dieser Weise gelangt man zu einer ersten groben Einteilung aller chemischen Stoffe in einheitliche homogene und uneinheitliche heterogene Systeme. Je nach dem Aggregatzustand der homogenen Anteile oder „Phasen“ (S. 187) eines heterogenen Systems kann man verschiedenartige heterogene Systeme unterscheiden: fest-feste Gemische (z. B. Granit, Schießpulver), fest-flüssige Gemische (z. B. Schlamm, Ölschiefer), fest-gasförmige Gemische (z. B. Rauchgas, Bimsstein), flüssig-flüssige Gemische (z. B. Milch, Lebertran) und flüssig-gasförmige Gemische (z. B. Seifenschaum, Nebel). Ein aus zwei gasförmigen Phasen bestehendes heterogenes System ist nicht haltbar, da Gase sich stets homogen miteinander vermischen.

Will der Chemiker die verschiedenen chemischen Systeme näher kennenlernen, so ist es seine erste Aufgabe, aus dem Gemenge der von der Natur dargebotenen heterogenen Stoffe die einzelnen homogenen Bestandteile abzutrennen und für sich weiter zu untersuchen. Einige wichtige, zu diesem Ziel der Zerlegung chemischer Systeme führende Grundoperationen seien im folgenden behandelt.

¹ Erst beim Übergang zu sehr kleinen Teilchengrößen ändern sich die chemischen Eigenschaften einer gegebenen Substanz merklich (S. 378 ff.).

2. Zerlegung heterogener Systeme

Die Zerlegung heterogener Systeme gelingt leicht auf mechanischem Wege auf Grund der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der homogenen Bestandteile des heterogenen Systems. Allgemein anwendbar sind z. B. Unterschiede in den Dichten und Unterschiede in den Teilchengrößen.

a. Zerlegung auf Grund verschiedener Dichten

Liegt etwa ein fest-flüssiges Gemenge vor, so läßt sich die Zerlegung am einfachsten so durchführen, daß man (Fig. 1) den in der Flüssigkeit aufgeschlämmten, spezifisch schwereren festen Stoff sich absetzen läßt („Sedimentieren“) und dann die



Fig. 1. Sedimentieren eines Niederschlags

klare Flüssigkeit von dem abgesetzten Stoff abgießt („Dekantieren“). Vollkommener wird dieses Verfahren, wenn man an die Stelle der natürlichen Schwerkraft die viel wirksamere Zentrifugalkraft setzt („Zentrifugieren“). Füllt man das zu zerlegenden fest-flüssige Gemisch in Gefäße („Zentrifugengläser“) ein, die in einer „Zentrifuge“ (Fig. 2) in rasche Rotation versetzt werden, so wird der schwerere Stoff unter dem

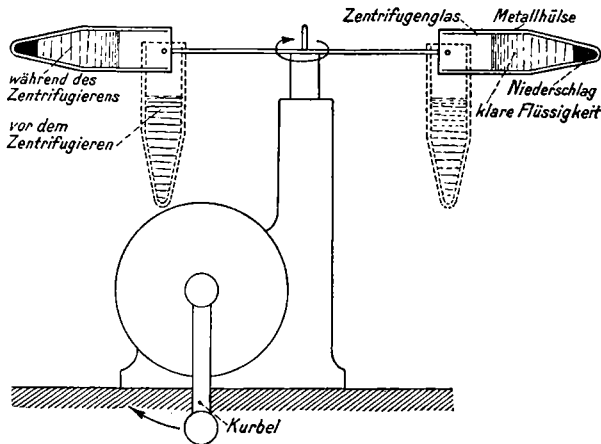


Fig. 2. Zentrifugieren eines Niederschlags in einer Zentrifuge

Einfluß der Zentrifugalkraft nach außen geschleudert, worauf wie oben dekantiert werden kann.

Bei fest-festen Gemengen kann man sich eines analogen Trennungsprinzips bedienen, indem man das Gemisch in eine Flüssigkeit einbringt, deren Dichte zwischen der Dichte der beiden festen Komponenten des Gemischs liegt. Der leichtere Bestandteil schwimmt dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit, der schwerere sinkt unter (Beispiel: Trennung eines Gemischs von Sägespänen und Sand durch Wasser). Sind beide Bestandteile des festen Gemischs schwerer als die zur Trennung zur Verfügung

stehende Flüssigkeit, so kann man sich die verschiedene Absetzgeschwindigkeit („*Sedimentationsgeschwindigkeit*“) der festen Stoffe zunutze machen, da sich feste Stoffe bei gleicher Teilchengröße um so rascher absetzen, je schwerer sie sind. Man trennt dann die zuerst sich absetzenden Teilchen dadurch von den letzteren ab, daß man letztere mit der Flüssigkeit zusammen fortführt („*Schlämen*“). Ein Beispiel hierfür bietet das Goldschlämen, bei dem auf die genannte Weise mit Hilfe von Wasser aus goldführendem, gepulvertem Gestein die sich rasch absetzenden schweren Goldkörnchen abgetrennt werden (S. 446). Statt der Flüssigkeit kann auch ein Gas benutzt werden („*Windsichten*“). Die Trennung von leichter Spreu und schwerem Weizen durch Wind ist hierfür ein Beispiel.

Bei flüssig-flüssigen Gemischen erfolgt das Absetzen der dichteren Flüssigkeit zweckmäßig in einem „*Scheidetrichter*“ (Fig. 3), da man dann die abgesetzte Flüssigkeit durch den unteren Hahn des Trichters ausfließen lassen und so bequem von der darüber befindlichen leichteren Flüssigkeit abtrennen kann. Durch Zentrifugieren wird selbstverständlich auch hier die Trennungsgeschwindigkeit erhöht. So kann man z. B. in einer „*Milchzentrifuge*“ die Milch, die eine Emulsion flüssiger Fetttropfen in einer wässrigen Flüssigkeit darstellt, leicht in ihre beiden flüssigen Phasen trennen.

Die Abscheidung von Ruß aus rauchiger Luft oder das Niederschlagen von Wassertropfen aus nebliger Luft sind Beispiele für eine auf Dichteunterschieden beruhende Trennung fest-gasförmiger und flüssig-gasförmiger Systeme.

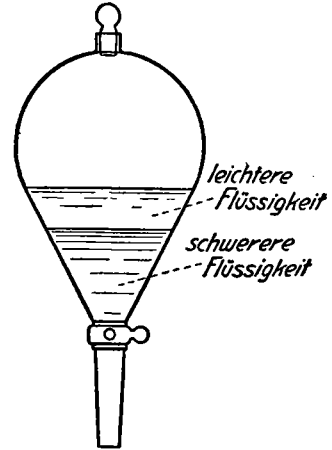


Fig. 3. Trennen zweier nicht-mischbarer Flüssigkeiten im Scheidetrichter

b. Zerlegung auf Grund verschiedener Teilchengrößen

Ein weiteres allgemein anwendbares Verfahren zur Zerlegung heterogener Systeme gründet sich auf die verschiedene Teilchengröße der Bestandteile.

So kann man beispielsweise fest-flüssige Systeme dadurch in die beiden Phasen scheiden, daß man das Gemisch auf ein geeignetes Filter (Filtrierpapier, Filtriertuch, keramisches Filter oder dergleichen) gießt („*Filtrieren*“). Durch die Poren des Filters (Fig. 4) gehen die festen Teilchen, falls sie nicht zu klein sind, nicht hindurch („*Rückstand*“), während die Flüssigkeit unter dem Eigendruck der Flüssigkeitssäule hindurchläuft („*Filtrat*“). Der die Flüssigkeit durch das Filter treibende Druck kann durch Erhöhung des Drucks oberhalb der Filterflüssigkeit (Durchpressen der Flüssigkeit; „*Druckfiltration*“) oder durch Verminderung des Drucks unterhalb der Filterflüssigkeit (Durchsaugen der Flüssigkeit; „*Vakuumfiltration*“) gesteigert werden (Fig. 5). Auch durch Zentrifugieren kann der Druck und damit die Filtriergeschwindigkeit erhöht werden; die Flüssigkeit wird hierbei nach außen geschleudert, der feste Stoff durch das Filter zurückgehalten.

Bei fest-festen Gemischen tritt, falls die beiden Komponenten verschiedene Teilchengrößen aufweisen, an die Stelle des Filtrierens das „*Sieben*“.

Fest-gasförmige und flüssig-gasförmige Gemenge können z. B. durch Durchsaugen durch ein Wattefilter von den im Gas schwebenden Teilchen befreit werden.

In vielen Fällen ist es bei der Zerlegung heterogener Gemische von Vorteil, die Bestandteile des Systems durch Temperaturänderung, durch Lösungsmittel oder auf andere Weise in leichter trennbare Aggregatzustände überzuführen. So läßt sich z. B. der in schwefelführenden Gesteinen vorhandene Schwefel in einfacher Weise so gewinnen, daß man das Gestein erhitzt,

wobei der Schwefel ausschmilzt (S. 179f.). In analoger Weise kann aus salzhaltigem Gestein das Salz durch Wasser herausgelöst werden (S. 408). In beiden Fällen wird das schwer zu trennende fest-feste Gemisch durch Phasenumwandlung auf den Fall des mechanisch leichter trennbaren fest-flüssigen Systems zurückgeführt.

Besondere Bedeutung haben solche Trennungsmethoden bei der im folgenden zu besprechenden Zerlegung homogener Systeme.

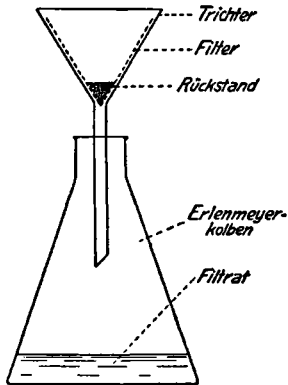


Fig. 4. Filtrieren eines Niederschlags

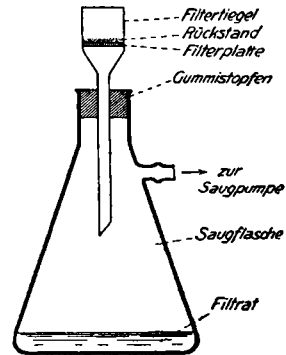


Fig. 5. Absaugen eines Niederschlags

3. Zerlegung homogener Systeme

Die bei der Zerlegung heterogener Systeme erhaltenen homogenen Stoffe können entweder „reine Stoffe“ oder „Lösungen“, das heißt homogene Gemische reiner Stoffe, sein. Der Begriff Lösung im weiteren Sinne umfaßt dabei nicht nur flüssige, sondern auch feste und gasförmige Lösungen.

Liegt eine Lösung vor, so besteht die neue Aufgabe des Chemikers darin, die Lösung in ihre Bestandteile, die reinen Stoffe zu zerlegen. Dies gelingt ganz allgemein dadurch, daß man auf physikalischem oder chemischem Wege das homogene Gemisch in ein heterogenes System verwandelt, welches nach den schon beschriebenen Methoden mechanisch getrennt werden kann.

a. Zerlegung auf physikalischem Wege

Bei der Zerlegung auf physikalischem Wege zwingt man die gegebene Lösung durch Temperaturveränderung, durch Zusatz anderer Lösungsmittel und dergleichen zur Bildung einer zweiten Phase und damit zur teilweisen oder vollständigen Scheidung der Lösungsbestandteile. Während nämlich reine Stoffe — z. B. destilliertes Wasser — bei der Änderung des Aggregatzustandes im allgemeinen ihre stoffliche Zusammensetzung nicht ändern, enthalten die aus Lösungen neu entstehenden Phasen die Lösungskomponenten fast durchweg in einem anderen Verhältnis als die ursprüngliche Phase. Trennt man daher die neue Phase (z. B. die beim Verdampfen einer flüssigen Lösung entstehende gasförmige Phase) von der ursprünglichen ab, so hat man bereits eine beginnende Scheidung der Bestandteile bewirkt. Und indem man derartige Phasenscheidungen systematisch wiederholt („Fraktionierung“), gelangt man schließlich zu den reinen Stoffen.

α. Phasenscheidung durch Temperaturänderung

Erhitzt man einen festen Stoff, so geht er aus dem festen in den flüssigen oder gasförmigen Zustand über, er „schmilzt“ bzw. „sublimiert“. Die Flüssigkeit geht bei

weiterem Erhitzen in den gasförmigen Zustand über, sie „verdampft“. Beim Abkühlen werden die Phasenänderungen wieder rückgängig gemacht: der Dampf „verdichtet“ sich zur Flüssigkeit oder zum festen Stoff, die Flüssigkeit „erstarrt“.

Verdampfen und Verdichten

Soll eine homogene Flüssigkeit — z. B. eine wässrige Lösung — durch abwechselndes teilweises Verdampfen und Verdichten in ihre Komponenten zerlegt werden, so bedient man sich im Laboratorium zweckmäßig einer *Destillierapparatur*, wie sie in Fig. 6 wiedergegeben ist. Die Lösung wird in einem mit einem Thermometer versehenen „*Destillierkolben*“ zum Sieden erhitzt; der entstehende Dampf verdichtet („*kondensiert*“) sich in einem mit fließendem Leitungswasser gekühlten „*LIEBIG-Kühler*“; die so aus dem Dampf rückgebildete Flüssigkeit tropft als „*Destillat*“ („*Kondensat*“) ab und wird in einer geeigneten „*Vorlage*“ aufgefangen.

Besteht die homogene Flüssigkeit aus einem nichtflüchtigen festen Stoff und einem flüchtigen flüssigen Lösungsmittel (Beispiel: wässrige Kochsalzlösung), so genügt eine einmalige Destillation. Im Destillierkolben bleibt dann der nichtflüchtige feste Stoff (hier das Kochsalz) zurück, in der Vorlage sammelt sich das reine Lösungsmittel (hier das „*destillierte Wasser*“). Sind beide Bestandteile der homogenen Flüssigkeit flüchtig (Beispiel: Lösung von Alkohol in Wasser), so ist der Dampf im allgemeinen reicher an einer der beiden Komponenten (hier dem Alkohol) als die zurückbleibende Flüssigkeit. Unterbricht man daher rechtzeitig die Destillation (bei vollständigem Überdestillieren besäße das Destillat in seiner Gesamtheit die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangslösung, so daß nichts erreicht wäre), so erhält man ein Destillat, in welchem die eine Komponente gegenüber der ursprünglichen Verteilung angereichert ist, während die zurückbleibende Flüssigkeit relativ mehr von der anderen Komponente enthält. Durch mehrfache Wiederholung der Destillation mit beiden Flüssigkeitsanteilen („*fraktionierte Destillation*“; vgl. S. 32 ff. und Lehrbücher der physikalischen Chemie) gelangt man so schließlich meist zu Fraktionen, die aus den reinen Komponenten der Ausgangslösung bestehen.

Liegt eine gasförmige Lösung vor, so kann man den umgekehrten Weg einschlagen, indem man teilweise verdichtet und die so erhaltene flüssige Fraktion erneut verdampft und wieder teilweise verdichtet usw. („*fraktionierte Kondensation*“). Man kann aber auch das gesamte Gas zur Flüssigkeit verdichten und diese dann der fraktionierten Destillation unterwerfen (Beispiel: fraktionierte Destillation der verflüssigten Luft; S. 32 ff.).

Auch feste Stoffe können bisweilen durch wiederholtes Verdampfen und Verdichten („*sublimierendes*“ Verdampfen und Verdichten) gereinigt werden. Man spricht dann von „*fraktionierter Sublimation*“ (Beispiel: Reinigung von Jod durch Sublimation; S. 87). Im allgemeinen gehen jedoch feste Stoffe beim Erhitzen nicht direkt in den gasförmigen, sondern zunächst in den flüssigen Zustand über.

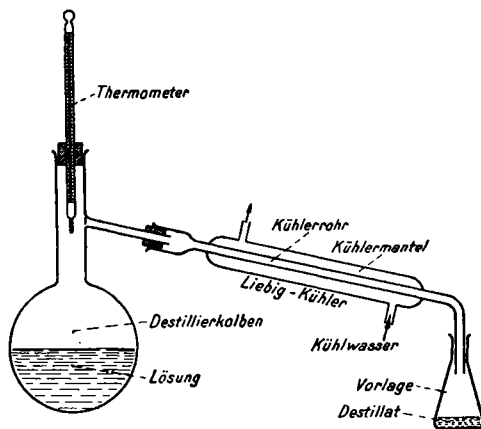


Fig. 6. Destillieren einer Lösung

Schmelzen und Erstarren

Führt man eine homogene Flüssigkeit nicht, wie im vorhergehenden Abschnitt behandelt, durch Erhitzen teilweise in den Dampfzustand, sondern umgekehrt durch Abkühlen teilweise in den festen Zustand über, so sind wie dort verschiedene Fälle möglich. Z. B. kann nur die eine Komponente „*auskristallisieren*“; dies ist etwa beim Abkühlen einer verdünnten Salzlösung der Fall, wobei sich reine Eiskristalle abscheiden (S. 448 ff.). Es können aber auch beide Komponenten zugleich — z. B. in Form eines sogenannten „*Mischkristalls*“, d. h. einer festen Lösung — abgeschieden werden, wie dies etwa beim Erstarren einer geschmolzenen Silber-Gold-Legierung der Fall ist (S. 451 ff.). Da im letzteren Falle genau wie beim oben behandelten Fall des Verdampfens die neu entstehende — hier feste — Phase im allgemeinen die Lösungskomponenten in anderem Mischungsverhältnis enthält als die ursprüngliche Phase, gelingt es meist auch hier durch wiederholten Wechsel zwischen flüssigem und festem Zustand („*fraktionierte Kristallisation*“; vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie) zu Fraktionen zu gelangen, die aus den reinen Bestandteilen des ursprünglichen Stoffs bestehen.

β. Phasenscheidung durch Lösungsmittel

Statt durch Temperaturänderung kann man ein homogenes System auch durch geeignete Lösungsmittel zur Neubildung einer Phase und damit zur Scheidung seiner Bestandteile zwingen. Schüttelt man z. B. eine wässrige Lösung mit einem Lösungsmittel, welches mit Wasser praktisch nicht mischbar ist (etwa Äther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff) und in welchem der in der wässrigen Lösung gelöste Stoff leichter als in Wasser löslich ist, so bilden sich beim anschließenden Stehenlassen zwei Flüssigkeitsschichten, in deren einer der gelöste Stoff angereichert ist. Trennt man die beiden Schichten mittels eines Scheidetrichters (S. 5) und wiederholt man das „*Ausschütteln*“ (vgl. II, S. 16 f.) einige Male, so kann man auf diese Weise den gelösten Stoff nahezu vollständig der ursprünglichen Lösung entziehen.

Das Verfahren ist selbstverständlich auch auf feste und gasförmige homogene Systeme übertragbar. So kann man beispielsweise mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel Kristalle, die durch andere feste Stoffe verunreinigt sind, durch wiederholtes Auflösen und Auskristallisierenlassen („*Umkristallisieren*“) reinigen. In analoger Weise macht man häufig bei der „*Gasanalyse*“ Gebrauch von Lösungsmitteln zur Trennung gasförmiger Mischungen (Überführung des homogenen gasförmigen in ein heterogenes, leicht trennbares flüssig-gasförmiges System).

b. Zerlegung auf chemischem Wege

Der allgemeinste Weg zur Verwandlung homogener Gemische in leicht trennbare heterogene Systeme besteht darin, einen der Bestandteile der homogenen Mischung durch chemische Reaktion mit einem anderen Stoff in eine Verbindung geeigneteren Aggregatzustandes überzuführen. So beruht z. B. eine der häufigsten Operationen der „*analytischen Chemie*“ darauf, in wässriger Lösung gelöste Stoffe durch Reaktion mit „*Fällungsmitteln*“ als leicht abfiltrierbare „*Niederschläge*“ auszufällen. Das *Trocknen* von Gasen durch feste oder flüssige Trockenmittel (Verwandlung eines homogenen gasförmigen in ein heterogenes fest-gasförmiges bzw. flüssig-gasförmiges System) ist ein weiteres Beispiel.

4. Element und Verbindung

Ob auf einem der geschilderten Wege zur Zerlegung homogener Systeme schließlich ein reiner Stoff erhalten worden ist, kann meist in einfacher Weise am Siede- und Schmelzpunkt erkannt werden. Reine Stoffe siedend bzw. schmelzen unter gegebenem Druck bei unveränderlicher Temperatur. Dagegen steigen die Siede- (Schmelz-) punkte von Lösungen (im weiteren Sinne; S. 6) während des Siedens (Schmelzens) in dem Maße, in dem die flüchtigeren (leichter schmelzbaren) Bestandteile¹ entweichen, so daß man in solchen Fällen keinen Siede- bzw. Schmelzpunkt, sondern ein Siede- bzw. Schmelzintervall beobachtet. Weitere einfache Merkmale zur Unterscheidung homogener Gemische und reiner Stoffe werden wir auf S. 19 kennenlernen.

Die so charakterisierten reinen Stoffe können ihrerseits wieder verschiedener Natur sein. Unterwirft man nämlich einen reinen Stoff den mannigfaltigsten physikalischen und chemischen Einwirkungen — etwa der Einwirkung der Wärme, der Elektrizität, des Lichts, anderer chemischer Stoffe usw. —, so gelingt es in vielen Fällen, ihn in zwei oder mehrere ungleichartige Bestandteile zu zerlegen, während dies in anderen Fällen nicht möglich ist. Erhitzt man z. B. Quecksilberoxyd, ein orangerotes Pulver, in einem mit einer Einbuchtung versehenen Reagensglas (Fig. 7) auf über 400°, so spaltet es sich in zwei neue Stoffe: ein flüssiges, sich an den kälteren Teilen des Rohres in feinen Tröpfchen absetzendes und in der Einbuchtung zusammenfließendes silberglänzendes Metall, das wir Quecksilber nennen, und ein farbloses, die Verbrennung lebhaft unterhaltendes Gas, das den Namen Sauerstoff trägt (S. 35). Quecksilberoxyd läßt sich also in Quecksilber und Sauerstoff zerlegen („Analyse“). Umgekehrt kann man aus Quecksilber und Sauerstoff wieder Quecksilberoxyd aufbauen („Synthese“), indem man beide Stoffe auf etwa 300° erwärmt:

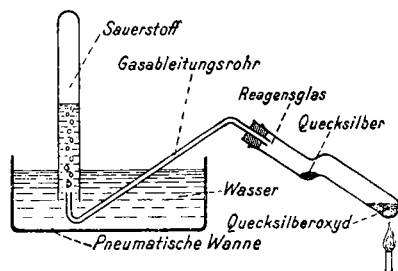
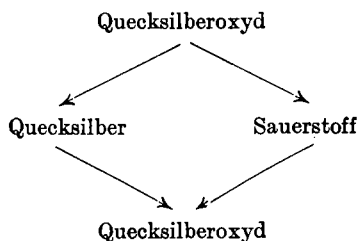


Fig. 7. Zerlegung von Quecksilberoxyd



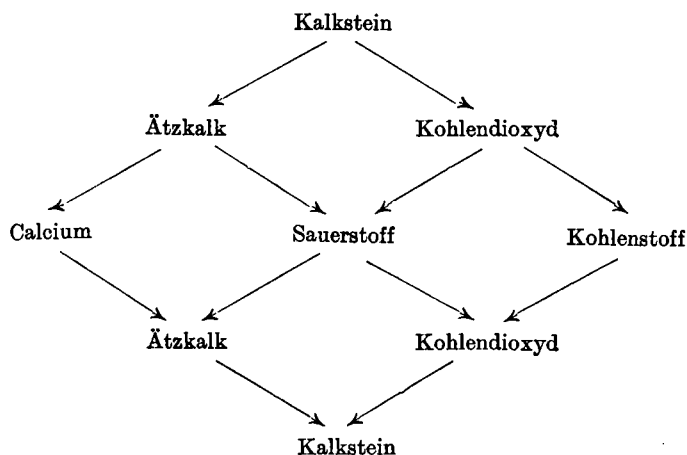
Die Stoffe Quecksilber und Sauerstoff können zum Unterschied vom Quecksilberoxyd durch keine der gebräuchlichen physikalischen und chemischen Methoden weiter zerlegt werden. Man nennt derartige Stoffe „Grundstoffe“ oder „Elemente“, zum Unterschied von den „Verbindungen“, wie Quecksilberoxyd, die weiter zerlegbar sind².

Nicht immer entstehen bei der Zerlegung einer Verbindung direkt die aufbauenden Elemente. Erhitzt man z. B. Kalkstein auf hohe Temperatur, so erhält man zwei neue Stoffe: festen Ätzkalk und gasförmiges Kohlendioxyd (S. 393). Beide sind

¹ Genauer: die den Siede- bzw. Schmelzpunkt der Lösung erniedrigenden Bestandteile (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie).

² Bezüglich einer etwas genaueren Definition vgl. S. 19 und S. 538.

aber keine Elemente, sondern Verbindungen, da sie sich weiter in metallisches Calcium und gasförmigen Sauerstoff bzw. in festen Kohlenstoff und gasförmigen Sauerstoff zerlegen lassen. Erst die drei Stoffe Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff widerstehen allen weiteren Zerlegungsversuchen und müssen daher als Elemente bezeichnet werden. Durch Vereinigung von Calcium und Sauerstoff bzw. Kohlenstoff und Sauerstoff können Ätzkalk und Kohlendioxyd wieder synthetisiert werden; die Vereinigung von Ätzkalk und Kohlendioxyd schließlich führt zum Ausgangsprodukt Kalkstein zurück:



Während die Zahl der chemischen Verbindungen unbegrenzt groß ist (man kennt bis heute schon nahezu 500 000 genau definierte Verbindungen), ist die Zahl der diese Stoffe aufbauenden Elemente begrenzt. Sie beträgt bis heute 98 und dürfte sich in naher Zukunft kaum wesentlich erhöhen. —

Zusammenfassend ergibt sich damit folgendes: Die *chemischen Stoffe* lassen sich in *homogene Stoffe* und *heterogene Stoffe* (d. h. heterogene Gemische homogener Stoffe) einteilen. Bei den homogenen Stoffen wiederum kann man *reine Stoffe* und *Lösungen* (d. h. homogene Gemische reiner Stoffe) unterscheiden. Die reinen Stoffe schließlich können *Elemente* oder aus solchen Elementen aufgebaute *Verbindungen* sein:

Chemische Stoffe	{ Heterogene Stoffe Homogene Stoffe	{ Lösungen Reine Stoffe	{ Verbindungen Elemente
------------------	--	----------------------------	----------------------------

Unsere bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, auf welchen Wegen man die heterogenen Gemische in die homogenen Bestandteile und die homogenen Mischungen weiter in die reinen Stoffe (Elemente und Verbindungen) zerlegen kann. Die so erhältlichen reinen Stoffe wollen wir den folgenden Betrachtungen über einige wichtige Grundgesetze der Chemie zugrundelegen, welche das experimentelle Fundament der sogenannten Atom- und Molekularlehre bilden.

Kapitel II

Atom- und Molekularlehre

1. Gewichtsverhältnisse bei chemischen Reaktionen

Der Atombegriff

a. Experimentalbefunde

α. Gesetz von der Erhaltung der Masse

Die bei chemischen Reaktionen äußerlich beobachtbaren Gewichtsänderungen können verschiedener Art sein. Lassen wir z. B. eine Stearinkerze brennen, so stellen wir einen Gewichtsverlust der Kerze fest. Rostet dagegen ein Eisennagel an feuchter Luft, so tritt eine Gewichtsvermehrung des Nagels ein. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man daher schließen, daß bei chemischen Vorgängen bald Substanzverluste, bald Substanzgewinne auftreten. Dies ist aber bei genauerer Nachprüfung nicht der Fall. Führen wir nämlich chemische Reaktionen in einem geschlossenen Gefäß durch, so daß nichts hinzukommen und nichts entweichen kann, so stellen wir fest, daß das Gefäß samt Inhalt vor und nach dem Versuch das gleiche Gewicht besitzt. Beim Rosten des Nagels ist jetzt keine Gewichtszunahme mehr zu beobachten, da der Rostvorgang auf der Aufnahme eines Gases aus der Luft beruht und sich das Luftgewicht dementsprechend um den Betrag der Gewichtszunahme des Eisens vermindert; in gleicher Weise macht sich beim Brennen der Kerze kein Substanzverlust mehr bemerkbar, da die beim Verbrennen entstehenden Gase nicht entweichen können und daher mit zur Wägung gelangen.

Man kann also ganz allgemein den Satz aussprechen: Bei allen chemischen Vorgängen bleibt das Gesamtgewicht der Reaktionsteilnehmer unverändert. Da das Gewicht einer gegebenen Masse eine Funktion ihres Standortes ist ($\text{Gewicht} = \text{Masse} \times \text{Erdbeschleunigung}$), ist es allerdings zweckmäßiger, vom Standort zu abstrahieren und an die Stelle des Gesamtgewichts den Begriff der Gesamtmasse zu setzen. Wir kommen so zum Gesetz von der Erhaltung der Masse: *Bei allen chemischen Vorgängen bleibt die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer unverändert.* Es wurde zuerst von dem französischen Chemiker ANTOINE LAURENT LAVOISIER (1743—1794) in seiner vollen Bedeutung erkannt (1785).

Die experimentelle Prüfung dieses Fundamentalsatzes, die eine peinlichste Berücksichtigung aller denkbaren Fehlerquellen voraussetzt, ist am sorgfältigsten und genauesten 1908 durch den deutschen Physikochemiker HANS LANDOLT (1831—1910) und 1909 durch den ungarischen Physikochemiker ROLAND V. EÖTVÖS (1848—1919) erfolgt.

LANDOLT verfuhr bei seinen Versuchen so, daß er in die beiden Schenkel des nachstehend abgebildeten Gefäßes (Fig. 8) je eine von zwei chemisch umzusetzenden Lösungen einfüllte, das Gefäß zuschmolz und mit der größtmöglichen Sorgfalt wog. Durch Umdrehen des Gefäßes wurden dann die Lösungen gemischt und so zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde schließlich erneut genauestens gewogen. Die Versuche, zu denen jeweils Substanzlösungen von rund 300 g Gesamt-

gewicht zur Anwendung kamen, ergaben, daß in keinem Falle die beobachtete Gewichtsschwankung über die vorher durch Blindversuche experimentell ermittelte maximale Fehlergrenze der Gewichtsbestimmung (0.00003 g) hinausging. Wenn also bei chemischen Reaktionen überhaupt Gewichtsänderungen auftreten, so müssen sie kleiner als $\frac{0.00003}{300} = \frac{1}{10\,000\,000}$ — d. s. $10^{-5} \%$ — des Gewichts der reagierenden Substanzen sein. Eötvös konnte die Fehlergrenze noch um eine weitere Zehnerpotenz herabsetzen. Innerhalb dieser Fehlergrenzen besitzt also das Gesetz von der Erhaltung der Masse strenge Gültigkeit.

Würde man allerdings die Genauigkeit der Gewichtsbestimmung über die von LANDOLT und von v. Eötvös erreichte Genauigkeit hinaus steigern können, so würde sich herausstellen, daß das

Gesetz von der Erhaltung der Masse nicht mehr streng zutrifft. Bei fast allen chemischen Reaktionen wird nämlich nicht nur Materie umgesetzt, sondern auch Energie frei oder gebunden. Und jeder Energiemenge E kommt, wie wir heute wissen, eine Masse m zu, die sich aus der „EINSTEINschen Gleichung“

$$m = \frac{E}{c^2} \quad (1)$$

(m = Masse in g, E = Energie in erg, c = Lichtgeschwindigkeit in cm/sec) ergibt. Die Wärme-energiemenge, die erforderlich ist, um 1 g reines Wasser um 1°C von $14\frac{1}{2}$ auf $15\frac{1}{2}^\circ\text{C}$ zu erwärmen ($1\text{ cal}^1 = 4.2 \times 10^7\text{ erg}$) „wiegt“ danach beispielsweise $(4.2 \times 10^7) : (9 \times 10^{20}) \approx 5 \times 10^{-14}\text{ g}$. Wird also bei einer chemischen Reaktion etwa eine Wärme-energiemenge von 100000 cal frei, so entspricht dies einem Gewichtsverlust von $(5 \times 10^{-14}) \times 10^5 = 5 \times 10^{-9}\text{ g}$. Um diesen Gewichtsverlust feststellen zu können, müßte eine Gewichtsbestimmung auf mindestens $\frac{1}{1\,000\,000}\text{ mg}$ genau reproduzierbar sein, was die von LANDOLT erreichte Genauigkeit von $\frac{3}{100}\text{ mg}$ um 4 Zehnerpotenzen übertrifft. LANDOLT und auch v. Eötvös konnten daher zwangsläufig die nach unseren heutigen Kenntnissen zu erwartende Massenänderung bei chemischen Reaktionen nicht auffinden, zumal der Wärme-umsatz der von ihnen benutzten chemischen Reaktionen um Größenordnungen kleiner war als die oben angenommene Wärme-energiemenge von 100000 cal.

Während es so mit den uns zur Verfügung stehenden Waagen und Untersuchungsmethoden zur Zeit unmöglich ist, die bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen infolge des Energie-umsatzes auftretenden minimalen Massenänderungen festzustellen, läßt sich bei den mit weit größerem Energie-umsatz verbundenen Reaktionen der Elementumwandlung

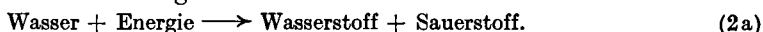
die Gültigkeit der Masse-Energie-Gleichung (1) nachweisen (S. 557f., 584). In diesen Fällen gilt das Gesetz von der Erhaltung der Masse in seiner eingangs gegebenen Fassung nur dann, wenn wir auch die Energie als Reaktionsteilnehmer in Rechnung setzen

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse befaßt sich mit dem Gesamtgewicht bei chemischen Reaktionen. Interessante Feststellungen ergeben sich nun auch, wenn man das Gewichtsverhältnis untersucht, in welchem chemische Stoffe zu neuen Stoffen zusammentreten. Die sich hiermit befassenden Gesetze heißen „stöchiometrische² Gesetze“.

β. Stöchiometrische Gesetze

Gesetz der konstanten Proportionen

Wasser ist eine chemische Verbindung. Denn es läßt sich durch Zufuhr von Energie — z. B. thermischer oder elektrischer Energie — in gasförmigen Wasserstoff und gasförmigen Sauerstoff zerlegen:



Wasserstoff und Sauerstoff sind ihrerseits durch gewöhnliche physikalische und chemische Methoden nicht in einfachere Stoffe trennbar und werden daher als Elemente bezeichnet.

¹ Vgl. S. 51.

² stoicheion (στοιχείον) = Grundstoff; metron (μέτρον) = Maß.

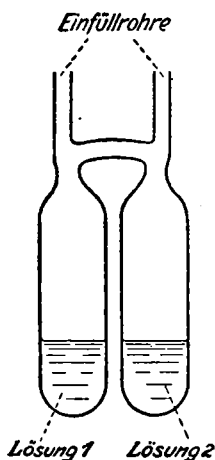


Fig. 8. LANDOLT'sches Gefäß zur Prüfung des Gesetzes von der Erhaltung der Masse

Die Zerlegung des Wassers in seine elementaren Bestandteile kann beispielsweise im „*HOFMANNSchen Zersetzungsapparat*“ (Fig. 9) durchgeführt werden. Man füllt zu diesem Zwecke den aus drei miteinander kommunizierenden Röhren bestehenden Apparat durch den Trichter der mittleren Röhre so weit mit Wasser, daß die beiden äußeren Röhre bis an die Hähne — die dann geschlossen werden — mit Wasser angefüllt sind. Im unteren Teil der beiden äußeren Röhre befindet sich je ein kleines Platinblech mit einem nach außen führenden Platindraht. Sobald die Platindrähte mit einer Stromquelle von genügender Spannung verbunden werden, beginnen an den Platinblechen („*Elektroden*“) kleine Bläschen aufzusteigen: das Wasser wird unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff „*elektrolytisch zersetzt*“. Und zwar bildet sich der Wasserstoff (brennbares, die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas) an der mit dem Minuspol der Strom-

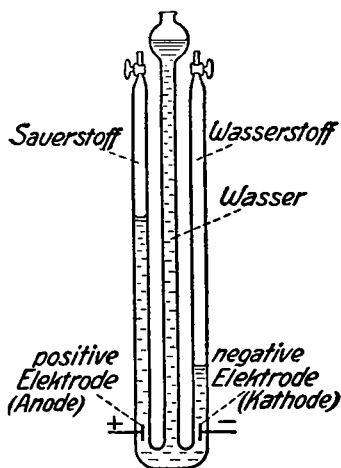


Fig. 9. HOFMANNScher Apparat zur elektrolytischen Zerlegung von Wasser

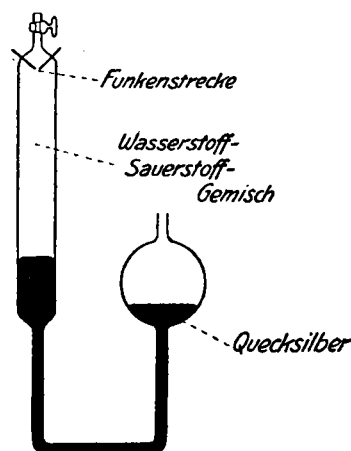
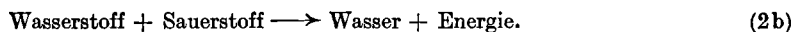


Fig. 10. Synthese von Wasser

quelle verbundenen Elektrode („*Kathode*“), während der Sauerstoff (die Verbrennung unterhaltendes, nicht brennbares Gas) an der positiven Elektrode („*Anode*“) entwickelt wird. Da reines Wasser den elektrischen Strom nur sehr schlecht leitet, verwendet man zur „*Elektrolyse*“ ein durch Ansäuern mit Schwefelsäure besser leitend gemachtes Wasser.

Ermittelt man nun die Gewichtsverhältnisse, in denen Wasserstoff und Sauerstoff bei der beschriebenen Wasserzerlegung oder bei irgendeiner Art der Wasserzerlegung auftreten, so stellt man fest, daß Sauerstoff und Wasserstoff unabhängig von den Versuchsbedingungen (Menge des zersetzten Wassers, Temperatur, Druck, Stromstärke usw.) stets im Gewichtsverhältnis 7.936:1 gebildet werden.

Zu dem gleichen Ergebnis wie bei dieser Analyse kommt man umgekehrt auch bei der Synthese des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff:



Führt man z. B. in den linken Schenkel des vorstehenden, mit Quecksilber gefüllten Gefäßes (Fig. 10) ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch ein und bringt das Gasgemisch durch einen kleinen elektrischen Funken zur Reaktion, so verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff unter explosionsartiger Wärmeentwicklung (Freiwerden der nach (2a) zur Wasserzerlegung erforderlichen Energie) zu Wasser, das sich in Form eines aus feinsten Wassertröpfchen bestehenden Beschlags auf der Innenwand des Rohres niederschlägt. Auch hier erfolgt die Vereinigung im Gewichtsverhältnis Sauerstoff:Wasser

stoff = 7.936:1. Ist der Wasserstoff (Sauerstoff) im Überschuß über dieses Gewichtsverhältnis hinaus vorhanden, so bleibt die überschüssige Wasserstoffmenge (Sauerstoffmenge) bei der Reaktion unverändert zurück.

Analoge Betrachtungen macht man bei anderen chemischen Reaktionen. Zerlegt man beispielsweise den aus den beiden gasförmigen Elementen Chlor und Wasserstoff bestehenden *Chlorwasserstoff*, dessen wässrige Lösung unter dem Namen „*Salzsäure*“ bekannt ist, in seine elementaren Bestandteile, so ergibt sich stets das konstante Gewichtsverhältnis Chlor:Wasserstoff = 35.175:1. Das aus den Elementen Wasserstoff und Stickstoff aufgebaute *Ammoniak*, dessen wässrige Lösung wir unter dem Namen „*Salmiakgeist*“ kennen, enthält seine Bestandteile stets im unveränderlichen Gewichtsverhältnis Stickstoff:Wasserstoff = 4.632:1.

Zahlreiche Untersuchungen haben nun gezeigt, daß es sich hier um ein allgemeingültiges Gesetz handelt. Man nennt es das **Gesetz der konstanten Proportionen**: *Das Gewichtsverhältnis zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigender Elemente ist konstant*. Das Gesetz wurde zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts von dem französischen Chemiker JOSEPH-LOUIS PROUST (1754—1826) ausgesprochen.

Gesetz der multiplen Proportionen

Häufig bilden zwei Elemente nicht nur eine, sondern mehrere Verbindungen miteinander. So lassen sich z. B. Stickstoff und Sauerstoff allein zu fünf verschiedenen Verbindungen verknüpfen.

Vergleicht man nun die verschiedenen Gewichtsverhältnisse, nach denen der Zusammentritt der beiden Elemente erfolgt, so stellt man fest, daß sie nicht willkürliche, voneinander unabhängige Zahlenwerte darstellen, sondern untereinander in einfachem Zusammenhang stehen. Die mit einer gegebenen Menge Stickstoff verbundene Menge Sauerstoff verhält sich nämlich bei den verschiedenen Verbindungen wie 1:2:3:4:5:

- Verb. 1: Gewichtsverhältnis Sauerstoff: Stickstoff = 0.571:1 = (1 × 0.571):1,
- Verb. 2: Gewichtsverhältnis Sauerstoff: Stickstoff = 1.142:1 = (2 × 0.571):1,
- Verb. 3: Gewichtsverhältnis Sauerstoff: Stickstoff = 1.713:1 = (3 × 0.571):1,
- Verb. 4: Gewichtsverhältnis Sauerstoff: Stickstoff = 2.284:1 = (4 × 0.571):1,
- Verb. 5: Gewichtsverhältnis Sauerstoff: Stickstoff = 2.855:1 = (5 × 0.571):1.

Auch hier handelt es sich, wie eingehende Untersuchungen zeigten, um ein allgemeingültiges Gesetz. Es wurde im Jahre 1808 von dem englischen Naturforscher JOHN DALTON (1766—1844) aufgefunden und wird das **Gesetz der multiplen Proportionen** genannt: *Die Gewichtsverhältnisse zweier sich zu verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigender Elemente stehen im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen zueinander*.

Gesetz der äquivalenten Proportionen

Vergleicht man die Gewichtsverhältnisse, nach denen sich Sauerstoff und Stickstoff miteinander zu den oben genannten fünf Verbindungen vereinigen, mit den Gewichtsverhältnissen, nach denen Sauerstoff und Stickstoff mit Wasserstoff zusammentreten (S. 12ff.), so macht man eine neue interessante Feststellung. Man kann nämlich das für die Sauerstoff-Stickstoff-Verbindung 3 geltende Gewichtsverhältnis Sauerstoff:Stickstoff = 1.713:1, wie leicht nachzuprüfen, auch durch das Zahlenpaar 7.936:4.632 zum Ausdruck bringen, also durch jene Zahlenwerte, die schon in den für die Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff mit Wasserstoff geltenden Gewichtsverhältnissen auftraten. In gleicher Weise können auch die Gewichtsverhältnisse der übrigen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen mit Hilfe dieser Verhältniszahlen ausgedrückt werden:

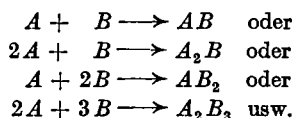
- Verb. 1: Gewichtsverhältnis Sauerstoff : Stickstoff = $0.571 : 1 = (1 \times 7.936) : (3 \times 4.632)$,
 Verb. 2: Gewichtsverhältnis Sauerstoff : Stickstoff = $1.142 : 1 = (2 \times 7.936) : (3 \times 4.632)$,
 Verb. 3: Gewichtsverhältnis Sauerstoff : Stickstoff = $1.713 : 1 = (3 \times 7.936) : (3 \times 4.632)$,
 Verb. 4: Gewichtsverhältnis Sauerstoff : Stickstoff = $2.284 : 1 = (4 \times 7.936) : (3 \times 4.632)$,
 Verb. 5: Gewichtsverhältnis Sauerstoff : Stickstoff = $2.855 : 1 = (5 \times 7.936) : (3 \times 4.632)$.

Analoges gilt ganz allgemein in anderen Fällen: Bilden zwei Elemente mit einem dritten Element in bestimmtem Gewichtsverhältnis je eine Verbindung, so ergibt sich bei der Vereinigung der beiden Elemente miteinander nie ein ganz neues Gewichtsverhältnis, sondern ein Zahlenpaar, das in den beiden anderen Zahlenpaaren bereits enthalten ist. Man nennt dieses Gesetz, das grundsätzlich schon im Jahre 1791 von dem deutschen Chemiker JEREMIAS BENJAMIN RICHTER (1762—1807) erkannt wurde, das **Gesetz der äquivalenten Proportionen**: *Elemente vereinigen sich stets im Verhältnis bestimmter Verbindungsgewichte („Äquivalentgewichte“)¹ oder ganzzahliger Vielfache dieser Gewichte zu chemischen Verbindungen.* Das Gesetz geht über die Aussagen der beiden vorhergehenden Gesetze hinaus und schließt diese in sich ein.

b. DALTONS Atomhypothese

Eine einfache und einleuchtende Deutung finden alle bisher behandelten Gesetzmäßigkeiten durch die von J. DALTON im Jahre 1807 aufgestellte *Atomhypothese*. Nach dieser Hypothese sind die chemischen Elemente nicht bis ins Unendliche teilbar, sondern aus kleinsten, chemisch nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den sogenannten **Atomen**² aufgebaut. Alle Atome eines gegebenen Elements *A* haben dabei untereinander gleiches Gewicht, während die Gewichte der Atome zweier verschiedener Elemente *A* und *B* charakteristisch voneinander verschieden sind.

Vereinigt sich nun ein Element *A* mit einem Element *B* zu einer chemischen Verbindung, so kann dies nur so geschehen, daß je *a* Atome *A* mit je *b* Atomen *B* zu je einem kleinsten Teilchen A_aB_b der chemischen Verbindung zusammentreten, wobei *a* und *b* ganze Zahlen darstellen. Also z. B.:



Da die Atome hierbei mit ihren charakteristischen Gewichten (Massen) in die Verbindung eintreten, finden alle bisher besprochenen stöchiometrischen Gesetze ihre zwanglose Deutung.

So erklärt sich das *Gesetz von der Erhaltung der Masse* daraus, daß bei chemischen Reaktionen entsprechend der Atomhypothese keine Umwandlung von Materie, sondern nur eine Zusammenlagerung oder Umgruppierung von Atomen erfolgt, so daß die Gesamtmasse des chemischen Systems naturgemäß unverändert bleiben muß. Die nach dem *Gesetz der konstanten und der multiplen Proportionen* experimentell bestimmbaren konstanten und multiplen Gewichtsverhältnisse bei der Vereinigung von Elementen zu chemischen Verbindungen geben nach der Atomvorstellung das Verhältnis der Element-Atomgewichte bzw. ihrer ganzzahligen Vielfache wieder. In gleicher Weise stellt das nach dem *Gesetz der äquivalenten Proportionen* experimentell beobachtbare Verhältnis der Verbindungsgewichte nichts anderes dar als das Verhältnis der Atomgewichte bzw. ihrer Vielfache.

¹ Der Begriff des Äquivalentgewichts, der hier nur im Sinne der bei chemischen Reaktionen immer wiederkehrenden Verhältniszahlen gebraucht ist, wird später (S. 159) genauer definiert werden.

² atomos (ἄτομος) = unteilbar.

Über das Gewichtsverhältnis der Atome der einzelnen Elemente („*relative Atomgewichte*“) läßt sich auf Grund der bei der Bildung chemischer Verbindungen aus Elementen feststellbaren Gewichtsverhältnisse naturgemäß keine eindeutige Aussage machen. Denn es ist ja zunächst noch unbekannt, in welchem Zahlenverhältnis sich die Atome zur Verbindung vereinigen. Erfolgt z. B. die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff so, daß je 1 Wasserstoff- und 1 Sauerstoffatom zu einem Wasserteilchen zusammentreten, so besagt das experimentell gefundene Gewichtsverhältnis Wasserstoff:Sauerstoff = 1:7.936, daß ein Sauerstoffatom 7.936 mal schwerer als ein Wasserstoffatom ist. Erfolgt aber die Vereinigung im Atomzahlenverhältnis Wasserstoff:Sauerstoff = 2:1 oder 1:2, so folgt aus dem beobachteten Gewichtsverhältnis ein doppelt bzw. halb so großes Atomgewicht des Sauerstoffs, nämlich von $7.936 \times 2 = 15.872$ bzw. $7.936:2 = 3.968$, bezogen auf ein Atomgewicht 1 des Wasserstoffs.

Es bedarf also mit anderen Worten zur Festlegung der relativen Atomgewichte noch der Kenntnis des Zahlenverhältnisses, nach welchem die Atome zu den kleinsten Teilchen der chemischen Verbindungen zusammentreten. Wie im folgenden gezeigt werden soll, ist diese Aufgabe bei Reaktionen gasförmiger Stoffe in einfacher Weise durch Ermittlung der Volumenverhältnisse zu lösen, nach denen die Bildung der Verbindungen erfolgt.

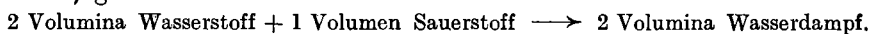
2. Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen

Der Molekülbegriff

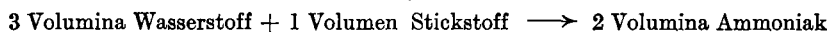
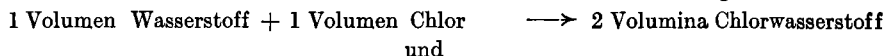
a. Experimentalbefunde

Jeder Gewichtsmenge eines Stoffs entspricht, wenn der Stoff gasförmig ist oder sich vergasen läßt, bei bestimmtem Druck und bei bestimmter Temperatur ein bestimmtes Gasvolumen. Wir können daher die besprochenen stöchiometrischen Gewichtsgesetze bei Reaktionen gasförmiger Stoffe in Volumengesetze umwandeln, indem wir den Ausdruck „*Gewichtsverhältnis*“ durch den Ausdruck „*Volumenverhältnis*“ ersetzen. Bei dieser Umformung der Gewichtsgesetze zu Volumengesetzen ergibt sich aber eine neue interessante Tatsache: die konstanten oder multiplen Volumenverhältnisse chemisch reagierender Gase lassen sich zum Unterschied von den Gewichtsverhältnissen durch einfache ganze Zahlen ausdrücken.

Ermittelt man z. B. bei der elektrolytischen Zerlegung des Wassers im HOFMANNschen Zersetzungsapparat (Fig. 9, S. 13) die gebildeten Volumina Wasserstoff und Sauerstoff, so stellt man fest, daß auf 1 Volumen Sauerstoff genau 2 Volumina Wasserstoff entstehen. Während also das Gewichtsverhältnis Wasserstoff:Sauerstoff den nicht-ganzzahligen Wert 1:7.936 besitzt, ist das Volumenverhältnis durch die einfachen ganzen Zahlen 2:1 ausdrückbar. Das gleiche Volumenverhältnis ergibt sich bei der Synthese des Wassers in dem auf S. 13 beschriebenen Synthese-Apparat (Fig. 10): jede über das Volumenverhältnis Wasserstoff:Sauerstoff = 2:1 hinausgehende überschüssige Wasserstoff- oder Sauerstoffmenge wird nach der Explosion des Gasgemisches unverändert vorgefunden. Nimmt man die Synthese bei einer Temperatur oberhalb 100° vor, so daß nach der Reaktion auch das gebildete Wasser in Dampfform vorliegt, so zeigt sich, daß auch das Wasserdampf-volumen in einfachem ganzzahligem Verhältnis zu den Volumina der Ausgangsstoffe steht. Je Volumen Wasserstoff wird nämlich 1 Volumen Wasserdampf (gemessen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) gebildet:



Analoge Beobachtungen macht man z. B. bei der früher schon erörterten *Chlorwasserstoff-* und *Ammoniaksynthese*. Während für die Gewichtsverhältnisse Wasserstoff: Chlor bzw. Wasserstoff: Stickstoff die Zahlen 1:35.175 bzw. 1:4.632 gelten, lassen sich die Volumenverhältnisse durch die viel einfacheren Gleichungen



wiedergeben. Entsprechendes ergibt sich bei anderen Gasreaktionen.

Es handelt sich hier also wieder um ein allgemeingültiges Gesetz. Es wurde erstmals im Jahre 1808 von dem französischen Naturforscher JOSEPH LOUIS GAY-LUSSAC (1778—1850) aufgefunden und wird als *chemisches Volumengesetz* bezeichnet: *Das Volumenverhältnis gasförmiger, an einer chemischen Umsetzung beteiligter Stoffe läßt sich durch einfache ganze Zahlen wiedergeben.*

b. AVOGADROS Molekularhypothese

Nach dem Gesetz der äquivalenten Proportionen treten Elemente im Verhältnis bestimmter Äquivalentgewichte oder deren Multipla zusammen (S. 14f.). Die Tatsache, daß die für chemische Umsetzungen gasförmiger Stoffe gültigen Gewichtsverhältnisse bei der Umformung zu Volumenverhältnissen in ganzzahlige Proportionswerte übergehen, zeigt demnach, daß sich die Gewichte gleicher Volumina elementarer Gase wie die Äquivalentgewichte dieser Gase oder deren Vielfache verhalten. Nach DALTON sind nun aber die Äquivalentgewichte oder deren Vielfache den Atomgewichten proportional (S. 15). Es liegt daher nahe — und dieser Schluß wurde zunächst auch gezogen —, das chemische Volumengesetz durch die Annahme zu deuten, daß gleiche Volumina aller elementaren Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Atomen enthalten, daß also mit anderen Worten das Volumenverhältnis chemisch reagierender Gase direkt das Zahlenverhältnis der miteinander reagierenden Atome dieser Stoffe wiedergibt. Diese Annahme gleicher Teilchenzahl in gleichen Gasvolumina erklärte zugleich in zwangloser Weise das völlig gleichartige Verhalten der Gase gegenüber Druck-, Temperatur- und Volumenänderungen (S. 21 ff.). Allerdings mußte man dann gerade wegen dieses gleichartigen physikalischen Verhaltens aller Gase schließen, daß auch gasförmige Verbindungen in gleichen Volumina gleich viele kleinste Teilchen enthalten, und das führte zu Widersprüchen zwischen der Annahme eines atomaren Aufbaus der elementaren Gase und den bei chemischen Gasreaktionen beobachtbaren Volumenverhältnissen:

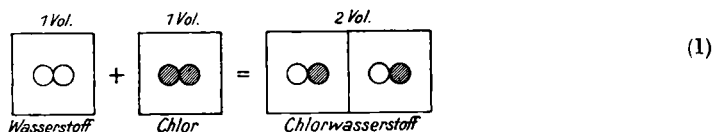
So zeigt z. B. die Bildung von 2 Volumina *Chlorwasserstoff* aus 1 Volumen Chlor und 1 Volumen Wasserstoff, daß je 1 kleinstes Teilchen Wasserstoff und 1 kleinstes Teilchen Chlor 2 kleinste Teilchen Chlorwasserstoff bilden. Da nun jedes Teilchen Chlorwasserstoff sowohl Wasserstoff wie Chlor enthalten muß, muß sich jedes Teilchen Wasserstoff und Chlor in zwei Hälften aufgespalten haben. Dann kann es sich aber bei diesen Teilchen des Wasserstoffs und Chlors nicht um die Atome handeln, da diese ja definitionsgemäß chemisch nicht mehr teilbar sind. Man wird daher zwangsläufig zu dem Schluß geführt, daß gleiche Volumina von Wasserstoff und Chlor nicht eine gleiche Anzahl von Atomen, sondern eine gleiche Anzahl größerer, mindestens aus zwei Atomen bestehender Komplexe enthalten (vgl. auch S. 76f.). Diese größeren Atomverbände nennt man *Moleküle*¹ oder *Molekeln*.

Der Begriff des Moleküls wurde im Jahre 1811 von dem italienischen Physiker AMADEO AVOGADRO (1776—1856) eingeführt. Nach ihm gilt der — heute als **AVOGADRO-**

¹ molecula = kleine Masse.

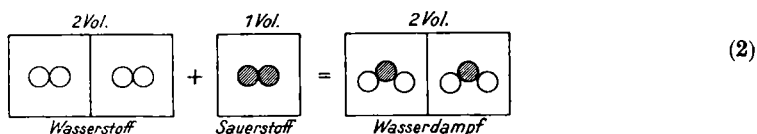
sehe Hypothese bezeichnete — Satz: *Gleiche Volumina idealer¹ Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Moleküle.*

Aus den Volumenverhältnissen bei der Chlorwasserstoffbildung folgt zunächst nur, daß ein Molekül Wasserstoff oder Chlor eine durch 2 teilbare Anzahl von Atomen enthalten muß. Nun zeigt sich aber, daß es keine Reaktion gibt, bei der aus 1 Volumen Wasserstoff oder Chlor mehr als 2 Volumina eines gasförmigen, Wasserstoff bzw. Chlor enthaltenden Reaktionsproduktes gebildet werden. Es besteht daher kein Grund zur Annahme, daß das Wasserstoff- oder Chlormolekül mehr als zwei Atome enthält. Damit ergibt sich für die Chlorwasserstoffbildung das folgende Bild:



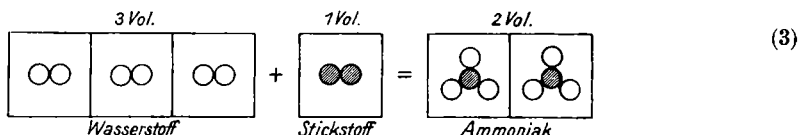
Die aus je zwei Atomen bestehenden Moleküle des Wasserstoffs und Chlors reagieren danach unter gegenseitigem Austausch von Atomen so miteinander, daß zwei aus je einem Wasserstoff- und Chloratom bestehende Chlorwasserstoffmoleküle entstehen.

In analoger Weise kann eine „Reaktionsgleichung“ für die *Wassersynthese* abgeleitet werden. Die Bildung zweier Volumina Wasserdampf aus 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff zeigt, daß jedes Sauerstoffmolekül aus mindestens zwei Atomen Sauerstoff besteht. Da keine sonstige Reaktion bekannt ist, bei der aus 1 Volumen Sauerstoff mehr als 2 Volumina einer gasförmigen Sauerstoffverbindung entstehen, besteht keine Veranlassung, mehr als zwei Sauerstoffatome je Sauerstoffmolekül anzunehmen. Für den Wasserstoff folgt aus den Volumenverhältnissen der Wassersynthese kein zwingender Schluß zur Annahme eines mehr als einatomigen Aufbaus der kleinsten Wasserstoffteilchen. Denn da aus je 1 Teilchen Wasserstoff 1 Teilchen Wasser entsteht, wäre dem atomaren Aufbau des Wasserstoffs dann Genüge geleistet, wenn jedes Wassermolekül 1 Wasserstoffatom enthielte (wie man dies in der Tat eine Zeitlang annahm). Da nun aber die bei der Chlorwasserstoffsynthese beobachtbaren Volumenverhältnisse, wie oben auseinandergesetzt, zur Annahme eines aus zwei Atomen bestehenden Wasserstoffmoleküls zwingen, muß man diesen Schluß auch hier zugrundelegen und kommt so zu der Gleichung:



Danach besteht jedes Wassermolekül aus 2 Wasserstoffatomen und 1 Sauerstoffatom.

Entsprechende Überlegungen ergeben für die *Ammoniaksynthese* aus Wasserstoff und Stickstoff das folgende Bild:

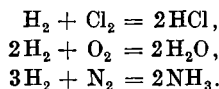


Jedes Ammoniakmolekül enthält danach 1 Stickstoffatom und 3 Wasserstoffatome.

Für den laufenden Gebrauch ist die oben angewandte Schreibweise für Reaktionsgleichungen natürlich zu umständlich. Man ist daher zur Vereinfachung der Aus-

¹ S. 24.

drucksweise übereingekommen, die einzelnen Atomarten durch chemische „Kurz-schriftzeichen“, *Elementsymbole*, zum Ausdruck zu bringen (S. 27). So bezeichnet man z. B. das Wasserstoffatom mit H (vom lateinischen Namen Hydrogenium für Wasserstoff), das Chlor mit Cl, den Sauerstoff mit O (vom lateinischen Namen Oxygenium für Sauerstoff), den Stickstoff mit N (vom lateinischen Namen Nitrogenium für Stickstoff). Damit vereinfachen sich die obigen „*Reaktionsgleichungen*“ (1), (2), (3) wie folgt:



Wie aus diesen „*chemischen Gleichungen*“ hervorgeht, pflegt man die Anzahl der in einem Molekül vorhandenen Atome eines Elements durch einen entsprechenden Zahlenindex rechts unterhalb des Elementsymbols auszudrücken. Links vor dem Gleichheitszeichen stehen die Symbole und Formeln der Ausgangsstoffe, rechts die dabei entstehenden Reaktionsprodukte. Die Zahl und Art der Atome muß entsprechend dem Gesetz von der Erhaltung der Masse auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung dieselbe sein.

Die aus den Gewichts- und Volumenverhältnissen bei chemischen Reaktionen abgeleitete *Atom- und Molekularlehre* gestattet die im ersten Kapitel behandelten Begriffe des *heterogenen* und *homogenen Stoffs*, der *Lösung* und des *reinen Stoffs*, der *Verbindung* und des *Elements* wie folgt etwas strenger zu definieren (vgl. auch S. 538):

- I. *Heterogene Stoffe*: Stoffaufbau aus verschiedenen Phasen.
- II. *Homogene Stoffe*: Stoffaufbau aus einer einzigen Phase.
 - 1. *Lösungen*: Phasenaufbau aus verschiedenen Molekülararten.
 - 2. *Reine Stoffe*: Phasenaufbau aus einer einzigen Molekülarart.
 - a. *Verbindungen*: Molekülaufbau aus verschiedenen Atomarten.
 - b. *Elemente*: Molekülaufbau aus einer einzigen Atomart.

Entsprechend diesem verschiedenen Aufbau sind die verschiedenen Stoffarten verschieden charakterisiert. *Heterogene Stoffe* können als heterogene, „physikalische“ Mischungen homogener Stoffe jede beliebige Zusammensetzung haben und weisen die charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften ihrer Bestandteile auf. So findet man z. B. im Schwarzpulver alle Eigenschaften seiner Bestandteile Schwefel, Kohle und Salpeter wieder; und durch Variieren des Mischungsverhältnisses von Schwefel, Kohle und Salpeter lassen sich beliebig viele Sorten von Schwarzpulver erzeugen. Demgegenüber zeigen *Lösungen* als homogene, „physikalisch-chemische“ Mischungen reiner Stoffe nur zum Teil die Eigenschaften ihrer Bestandteile, zum anderen Teil ganz neue Eigenschaften; ihre Zusammensetzung ist nicht mehr durchweg beliebig, sondern häufig nur innerhalb mehr oder minder weiter Grenzen variabel. So unterscheidet sich z. B. eine aus Chlorwasserstoffgas und Wasser bestehende wässrige Salzsäurelösung bereits in manchen chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehend von denen ihrer Bestandteile; auch gelingt es nicht, Lösungen jeder beliebigen Chlorwasserstoffkonzentration herzustellen, da dem Mischungsverhältnis durch die Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Wasser eine Grenze gesetzt ist. *Verbindungen* schließlich sind als „chemische“ Mischungen von Elementen in ihren Eigenschaften vollkommen verschieden von denen ihrer Bestandteile und besitzen eine durch den Molekülaufbau gegebene, genau definierte Zusammensetzung. So sind die Eigenschaften des Wassers völlig anders als die seiner Bestandteile, und seine Zusammensetzung entspricht stets dem Gewichtsverhältnis Wasserstoff:Sauerstoff = 1:7.936.

Kapitel III

Atom- und Molekulargewichtsbestimmung

Die aus den Volumenverhältnissen bei der Chlorwasserstoff-, Wasser- und Ammoniaksynthese erschlossenen „*chemischen Formeln*“ HCl , H_2O und NH_3 für Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak gestatten in Verbindung mit den bei ihrer Bildung aus den Elementen aufgefundenen Gewichtsverhältnissen nunmehr eine eindeutige Festlegung der „*relativen Atomgewichte*“ der enthaltenen Elemente Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff. Damit kommen wir zur Lösung eines Problems, das auf Grund der Gewichtsverhältnisse allein nicht lösbar war (S. 16).

1. Relative Atom- und Molekulargewichte

a. Wahl einer Bezugseinheit

Das Wasser H_2O enthält nach der Analyse (S. 13) auf je 1 g Wasserstoff 7.936 g Sauerstoff. Also ist ein Sauerstoffatom 7.936 mal schwerer als zwei Wasserstoffatome. Setzt man daher das Atomgewicht des Wasserstoffs willkürlich gleich 1 fest, so ist dem Sauerstoff das „relative“ — d. h. auf die willkürlich gewählte Einheit bezogene — Atomgewicht $2 \times 7.936 = 15.872$ zuzuordnen. In gleicher Weise ergeben sich aus den Gewichtsverhältnissen und Formeln des Chlorwasserstoffs und Ammoniaks die relativen Atomgewichte 35.175 bzw. $3 \times 4.632 = 13.896$ für Chlor und Stickstoff.

Im Laufe der Zeit hat es sich nun als zweckmäßig erwiesen, nicht den Wasserstoff, sondern den Sauerstoff zur Vergleichsbasis für relative Atomgewichte zu wählen, da das Atomgewicht der meisten Elemente nicht aus der Zusammensetzung der Wasserstoffverbindungen, sondern aus der Zusammensetzung der zahlreicher vorkommenden Sauerstoffverbindungen ermittelt wird. Man setzte zu diesem Zwecke das Atomgewicht des Sauerstoffs willkürlich gleich 16 fest. Denn 16 ist die ganze Zahl, die dem auf $\text{H} = 1$ bezogenen Wert 15.872 für Sauerstoff am nächsten kommt. So machte man sich einerseits bei Atomgewichtsbestimmungen unabhängig von dem — lange Zeit wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht mit genügender Genauigkeit bestimmbar — Gewichtsverhältnis Wasserstoff:Sauerstoff und gelangte andererseits zu relativen Atomgewichten, die nur unwesentlich von den bis dahin auf die Basis Wasserstoff bezogenen Werten abwichen. Wasserstoff besitzt nunmehr, auf ein Atomgewicht 16 des Sauerstoffs bezogen, das Atomgewicht $16.000/15.872 = 1.008$, Chlor das Atomgewicht $35.175 \times 1.008 = 35.457$ und Stickstoff das Atomgewicht $13.896 \times 1.008 = 14.008$.

Addiert man die relativen Gewichte der in einem Molekül eines Elements oder einer Verbindung enthaltenen Atome, so erhält man das relative Molekulargewicht. Es bezieht sich auf ein Molekulargewicht 32 des Sauerstoffs, da ein Sauerstoffmolekül zwei Sauerstoffatome vom Atomgewicht 16 enthält. Wasserstoff, Chlor und Stickstoff haben demnach die relativen Molekulargewichte $2 \times 1.008 = 2.016$ bzw. $2 \times 35.457 = 70.914$ bzw. $2 \times 14.008 = 28.016$, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak die Molekulargewichte $1.008 + 35.457 = 36.465$ bzw. $2 \times 1.008 + 16.000 = 18.016$ bzw. $3 \times 1.008 + 14.008 = 17.032$.

Die dem relativen Molekulargewicht numerisch entsprechende Gramm-menge eines Stoffes bezeichnet man auch als „1 Gramm-molekül“ oder abgekürzt als „1 Mol“. Unter 1 Mol Wasser versteht man also z. B. 18.016 g Wasser, unter 1 Mol Ammoniak 17.032 g Ammoniak. Die dem relativen Atomgewicht numerisch entsprechende Gramm-menge heißt „1 Gramm-atom“. 35.457 g Chlor stellen also 1 Grammatom Chlor dar.

b. Bestimmung relativer Molekulargewichte

Die damit erfolgte Festlegung einer bestimmten Bezugseinheit für die relativen Molekulargewichte vereinfacht die Molekulargewichtsbestimmung nunmehr wesentlich. Jedes Mol einer Verbindung enthält gleich viele Moleküle, da die relativen Molekulargewichte naturgemäß den absoluten Molekulargewichten proportional sind. Nun sind andererseits nach der AVOGADROSCHEN Hypothese in gleichen Volumina idealer Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viele Moleküle bzw. Mole enthalten (S. 18). Somit nehmen umgekehrt auch gleiche Molmengen idealer Gase bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur unabhängig von der Art des Gases gleiche Volumina ein. Und zwar beträgt bei den „Normalbedingungen“ — 0° Celsius und 760 mm Quecksilberdruck — das von 1 Mol eines idealen Gases eingenommene Volumen stets 22.415 Liter („Molvolumen“). Das relative Molekulargewicht eines idealen Gases ergibt sich damit sehr einfach als das Gewicht von 22.415 Litern dieses Gases bei den Normalbedingungen.

Es ist zur Molekulargewichtsbestimmung nun nicht erforderlich, stets gerade 22.415 l bei 0°C und 760 mm Druck abzuwiegen. Denn mit Hilfe der „Zustandsgleichung der Gase“ läßt sich auch für ein unter anderen Druck- und Temperaturverhältnissen gemessenes beliebiges Gasvolumen die Anzahl enthaltener Gasmole angeben, so daß auf das Gewicht eines Mols — d. i. das relative Molekulargewicht — umgerechnet werden kann. Wir wenden uns daher zunächst der Zustandsgleichung der Gase zu.

α. Zustandsgleichung idealer Gase

Ein Gas besteht aus einer sehr großen Zahl von Molekülen, die mit großer Geschwindigkeit und völlig regellos wie ein Mückenschwarm in dem ihnen zur Verfügung stehenden Raume herumschwirren. Infolge ihrer ungeordneten Bewegung prallen sie häufig sowohl gegeneinander wie auch gegen die Wände des einschließenden Gefäßes und werden dabei unter Änderung von Richtung und Geschwindigkeit elastisch zurückgeworfen. Die Summe der Stöße auf die Wandungen erscheint uns als der „Druck“ des Gases.

Denken wir uns die eine Wand des Gefäßes (Fig. 11a) beweglich, so wird sich diese, dem Druck nachgebend, nach oben bewegen. Um sie in ihrer Lage zu halten, müssen wir sie mit einem ganz bestimmten Gewicht G belasten. Das Gegengewicht muß dabei — wenn Volumen, Temperatur und Gasmenge gegeben sind — um so größer sein, je größer die Fläche des beweglichen Stempels, d. h. die je Zeiteinheit darauf prallende Zahl von Molekülen und damit der darauf ausgeübte Gesamtdruck des Gases ist. Zu einem charakteristischen konstanten Wert kommt man unter den gegebenen Bedingungen nur dann, wenn man das Gewicht auf eine bestimmte Fläche, z. B. auf die Flächeneinheit — 1 cm^2 — bezieht. Diese auf 1 cm^2 Fläche wirkende Kraft eines Gases nennt man im engeren Sinne den Gasdruck p .

Er läßt sich experimentell am einfachsten in der Weise messen, daß man als Gegengewicht eine Flüssigkeit von bekanntem spezifischem Gewicht verwendet. Denn dann genügt die Messung der Höhe der erforderlichen Flüssigkeitssäule, da diese, mit dem spezifischen Gewicht multipliziert, direkt das Gewicht je cm^2 Fläche ergibt. Den bei der Anordnung gemäß Fig. 11a auf dem beweglichen Stempel lastenden Luftdruck und das Eigengewicht des Stempels eli-

miniert man meist durch die in Fig. 11b wiedergegebene Anordnung. Bei dieser vertritt ein Teil der Flüssigkeit (der Teil unterhalb der gestrichelten Linie *S*) die Rolle des beweglichen Stempels, wobei sich die hydrostatischen Drucke im linken und rechten Schenkel des „Barometerrohres“ („Manometerrohres“) unterhalb *S* aufheben, so daß der Stempel keinen Druck auf das Gas ausübt. Der übrige Teil, d. h. die Flüssigkeitssäule der Höhe *h* stellt das Gegengewicht dar; der darüber befindliche Raum ist luftleer gepumpt. Als Flüssigkeit verwendet man meist Quecksilber. Den Druck gibt man in mm Quecksilbersäule („Torr“) an; 760 mm („1 Atmosphäre“) entsprechen dabei einem Gewicht von $76 \times 13.595^1 = 1033 \text{ g/cm}^2$.

Führt man dem Gas Wärme („thermische Energie“) zu, indem man seine Temperatur um einen bestimmten Betrag erhöht, so erhöht sich die Bewegungsenergie („kinetische Energie“) der Gasteilchen. Hält man dabei das Volumen des Gefäßes

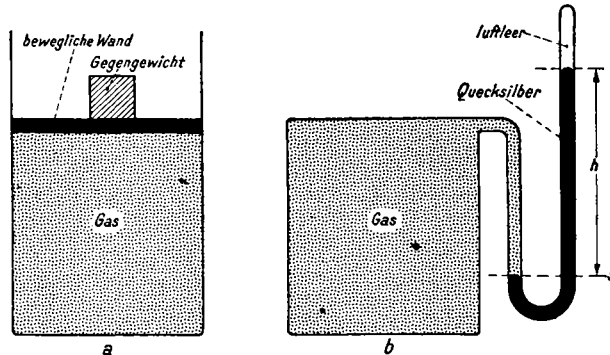


Fig. 11. Messung des Drucks eines Gases

konstant, so wächst dementsprechend der auf die Wände ausgeübte Druck. Hält man umgekehrt den Außendruck konstant, so wird der bewegliche Stempel gehoben, d. h. das Volumen vergrößert. Druck und Volumen sind also von der Temperatur abhängig. Die quantitative Prüfung dieser Abhängigkeit ergab die Beziehung

$$p \cdot v = k \cdot (273.15 + t_c), \quad (1)$$

wonach das Produkt der Maßzahlen *p* und *v* für Druck und Volumen der um 273.15 vermehrten Celsiusstemperatur *t_c* proportional ist.

Zeichnet man diese Funktion graphisch auf, d. h. trägt man das Produkt *p · v* in seiner Abhängigkeit von der Größe (273.15 + *t_c*) in ein Koordinatensystem ein (Fig. 12), so erhält man eine Gerade, die beim Temperaturpunkt *t_c* = − 273.15° (entsprechend 273.15 + *t_c* = 0) die Abszisse schneidet (*p · v* = 0). Durch das Gasgesetz (1) wird also eine Temperaturskala definiert, deren Nullpunkt *A* („absoluter Nullpunkt“) um 273.15 Celsiusgrade tiefer als der Nullpunkt *B* der — willkürlich festgelegten (S. 53) — Celsius-skala liegt. Man ist übereingekommen, diese durch das Gasgesetz geforderte Temperatur 273.15 + *t_c* „absolute Temperatur“ zu nennen und durch das Zeichen *T* zu symbolisieren. Damit vereinfacht sich die Gasgleichung (1) zu der Form

$$p \cdot v = k \cdot T, \quad (2)$$

wonach das Produkt *p · v* der absoluten Temperatur *T* proportional ist.

Der Proportionalitätsfaktor *k* dieser Beziehung (2) ist keine universelle Konstante, sondern von Gewichtsmenge und Art des betrachteten Gases abhängig. Denn bei konstantem Volumen *v* und konstanter Temperatur *T* ändert sich natürlich

¹ = spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei 0°. Wird die Länge der Säule bei einer anderen Temperatur als 0° gemessen, so ist das dieser Temperatur entsprechende Gewicht einzusetzen oder die Säulenlänge zu korrigieren.

der Druck p und damit die Konstante k bei gegebenem Gas mit dessen Gewichtsmenge und bei gegebener Gewichtsmenge mit der Natur des Gases. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß k ganz allgemein der Anzahl Mole n eines betrachteten Gases proportional ist:

$$k = R \cdot n, \quad (3)$$

wobei der neue Proportionalitätsfaktor R für alle Gase denselben Wert besitzt und daher „allgemeine Gaskonstante“ genannt wird.

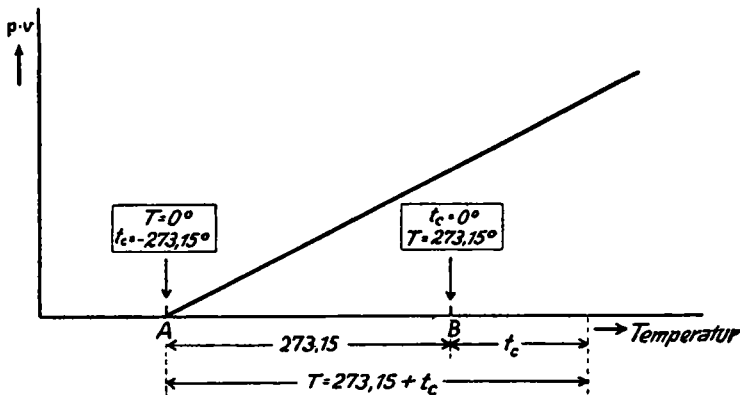


Fig. 12. Gasgesetz und absoluter Nullpunkt

Die durch Gleichung (3) wiedergegebene experimentelle Beobachtung besagt, daß die Konstante k und damit nach (2) auch der Druck p eines Gases von gegebener Temperatur T und gegebenem Volumen v nur von der Zahl (n), nicht aber von der Art der Gasmoleküle abhängt. Schwere Gasmoleküle üben mit anderen Worten den gleichen Druck auf die Wände eines Gefäßes aus wie eine gleiche Anzahl leichter Moleküle. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die schweren Gasmoleküle im Mittel eine kleinere — und zwar der Quadratwurzel aus der Masse m umgekehrt proportionale — Geschwindigkeit v aufweisen als die leichteren, so daß die kinetische Energie $\frac{m \cdot v^2}{2}$ in beiden Fällen die gleiche ist („Gesetz der Gleichverteilung der Energie“). Beispielsweise besitzen bei 20° C die leichten Wasserstoffmoleküle eine mittlere Geschwindigkeit von 1760 m/sec (6336 km/Stunde), die 16mal schwereren Sauerstoffmoleküle dagegen eine $\sqrt{16} = 4$ mal kleinere Geschwindigkeit von 440 m/sec (1584 km/Stunde).

Dieses Gleichverteilungsgesetz bezieht sich allerdings nur auf die mittlere kinetische Energie der Gasmoleküle. Die Energie der einzelnen Moleküle kann weitgehend von diesem Mittelwert abweichen, da als Folge der ständigen Energieübertragung von Molekül zu Molekül bei Zusammenstößen sich mitunter bei einzelnen Molekülen besonders hohe Energiebeträge zusammenballen („sehr heiße“ Moleküle), während andere entsprechend energieärmer sind. Und zwar gilt nach J. C. MAXWELL (1831–1879) und L. BOLTZMANN (1844–1906) unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen die Gesetzmäßigkeit, daß der Bruchteil der Moleküle, dessen Energiegehalt den Betrag A je Mol überschreitet, gleich $e^{-A/RT}$ ist (vgl. S. 99f.). In Fig. 13 ist die hieraus folgende Verteilung der Geschwindigkeit („MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung“) über verschiedene Geschwindigkeitsstufen (von je 10 m/sec Breite) am Beispiel des Sauerstoffs (bei 0° und bei 100°) wiedergegeben. Wie das Diagramm zeigt, haben bei einer gegebenen Temperatur die weitaus meisten Moleküle eine in der Umgebung der mittleren Geschwindigkeit liegende Geschwindigkeit. Die Zahl der mit großer Geschwindigkeit begabten, besonders energiereichen Moleküle ist sehr gering und nimmt mit steigender Temperatur im Verhältnis zu der der anderen Moleküle zu.

Die durch Einführung der Beziehung (3) in Gleichung (2) entstehende neue und nunmehr allgemeingültige Gasgleichung

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T$$

(4)

heißt „allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase“. Sie gilt, wie schon der Name besagt, nur für „ideale Gase“, d. h. solche Gase, deren Moleküle praktisch keinen gegenseitigen Anziehungskräften unterliegen und daher im Gasraum völlig frei beweglich sind (vgl. S. 50). Bei „realen Gasen“, für die diese Voraussetzung nicht zutrifft, muß die Zustandsgleichung durch Korrektionsglieder ergänzt werden.

R hat, wenn man p in Atmosphären und v in Litern ausdrückt, den Wert 0.08206, wie sich durch Einsetzen des schon erwähnten „Molvolumens“ ($v = 22.415$; $n = 1$) bei den

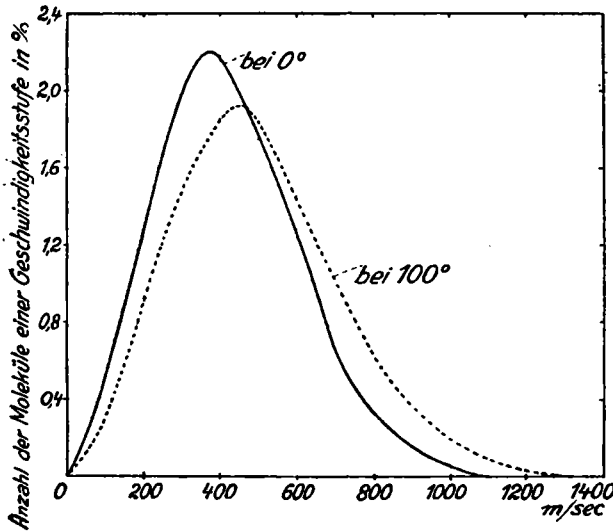


Fig. 13. MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung

Normalbedingungen ($p = 1$; $T = 273.15$) in die allgemeine Gasgleichung (4) ergibt. Die Dimension von R ist $[\text{Energie}]/[\text{Grad}]$, weil $p \cdot v$ die Dimension einer Energie besitzt: $[\text{Druck}] \times [\text{Volumen}] = \frac{[\text{Kraft}]}{[\text{Fläche}]} \times [\text{Volumen}] = [\text{Kraft}] \times [\text{Länge}] = [\text{Energie}]$. Drückt man R statt — wie oben geschehen — in Liter · Atmosphären/Grad in cal/Grad aus, so besitzt es den Zahlenwert 1.986.

Erwähnt sei, daß die Zustandsgleichung (4) eine Reihe von Teilgesetzen enthält, die sich aus ihr durch Konstanthalten einzelner Größen ergeben. Die bekanntesten dieser Teilgesetze sind:

Das „BOYLE - MARIOTTESche Gesetz“: Das Produkt aus Druck p und Volumen v einer

bestimmten Gasmenge ($n = \text{konstant}$) ist bei gegebener Temperatur ($T = \text{konstant}$) konstant: $p \cdot v = (nRT) = a$.

Das „GAY-LUSSACsche Gesetz“: Bei gegebenem Volumen ($v = \text{konstant}$) ist der Druck p , bei gegebenem Druck ($p = \text{konstant}$) das Volumen v einer bestimmten Gasmenge ($n = \text{konstant}$) der absoluten Temperatur T proportional: $p = (nR/v) \cdot T = b \cdot T$ bzw. $v = (nR/p) \cdot T = c \cdot T$.

Die AVOCADROSche Hypothese (S. 18): Gleiche Volumina ($v = \text{konstant}$) idealer Gase enthalten bei gleichem Druck ($p = \text{konstant}$) und gleicher Temperatur ($T = \text{konstant}$) gleich viele Moleküle: $n = (pv/RT) = d$.

β. Methoden der Molekulargewichtsbestimmung

Die Zustandsgleichung (4) ermöglicht die Bestimmung der Molzahl n einer gegebenen Gasmenge. Bestimmt man gleichzeitig das Gewicht g dieser n Mole, so folgt das Gewicht eines Mols, d. h. das Molekulargewicht M , aus der Beziehung

$$M = \frac{g}{n}. \quad (5)$$

Führen wir hierin den aus der Zustandsgleichung (4) folgenden Wert für n ein, so erhalten wir die Beziehung

$$M = \frac{g \cdot R \cdot T}{p \cdot v}, \quad (6)$$

die es gestattet, aus Druck (p), Volumen (v), Temperatur (T) und Gewicht (g) eines idealen Gases sein Molekulargewicht zu errechnen.

Bei der praktischen Molekulargewichtsbestimmung geht man in allen Fällen von einer gegebenen Temperatur T aus. Bei den übrigen drei Größen p , v und g kann man insofern mit einer gewissen Willkür verfahren, als man zwei von ihnen vorschreibt und die dritte sich durch den Versuch von selbst einstellen läßt. Dementsprechend lassen sich die Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichte von Gasen in drei Gruppen einteilen:

1. p und v sind vorgegeben, g stellt sich ein: Wägung eines bestimmten Gasvolumens v von bekanntem Druck p bei gegebener Temperatur T .
2. g und p sind vorgegeben, v stellt sich ein: Volumenmessung einer bestimmten Gasmenge g von bekanntem Druck p bei gegebener Temperatur T .
3. g und v sind vorgegeben, p stellt sich ein: Druckmessung einer bestimmten Gasmenge g von bekanntem Volumen v bei gegebener Temperatur T .

Als Beispiel sei hier nur eine im Laboratorium häufig angewandte, von dem deutschen Chemiker VICTOR MEYER (1848—1897) stammende Bestimmungsmethode angeführt, die sich des unter 2. genannten Prinzips bedient und die Bestimmung des Molekulargewichts leicht verdampfbarer Flüssigkeiten und fester Stoffe ermöglicht.

Der für dieses Verfahren erforderliche Apparat (Fig. 14) besteht aus einem unten erweiterten Verdampfungsrohr, welches von einem Heizmantel umgeben ist. Der Heizmantel enthält eine Flüssigkeit, durch deren Sieden das Verdampfungsrohr auf einer Temperatur gehalten wird, welche oberhalb der Siedetemperatur der zu untersuchenden Substanz liegt. Die Substanz selbst wird in ein Wägegläschen eingewogen und von oben eingeführt. Ein durch ein Stück Gummischlauch mit dem Verdampfungsrohr verbundener Glasstab (Auslösevorrichtung) hält die Substanz zunächst noch oben fest. Sobald keine Luftblasen mehr durch das unter Wasser endigende Ableitungsrohr des Verdampfungsrohres entweichen, letzteres also die konstante Temperatur des Dampfes der siedenden Heizflüssigkeit angenommen hat, stülpt man ein mit Wasser gefülltes Volumenmeßrohr über das Ende des Ableitungsrohres und läßt die Substanz durch Zurückziehen des Glasstabes der Auslösevorrichtung in den unteren, erweiterten Teil des Verdampfungsrohres hinabfallen. Sofort beginnt die Verdampfung der Substanz, wodurch aus dem oberen Teil des Verdampfungsrohres eine entsprechende Menge Luft verdrängt und in das Volumenmeßrohr getrieben wird. Nach wenigen Minuten ist die Verdampfung der Substanz beendet. Das im Meßrohr aufgefangene Luftvolumen, das beim Barometerstand p' und bei der Zimmertemperatur T abgelesen wird, entspricht dem Volumen, welches die flüssige oder feste Substanz im Dampfzustand bei Zimmertemperatur einnehmen würde, falls sie bei dieser Temperatur verdampfbar wäre. Daher ist in Gleichung (6) als Temperatur T nicht die Siedetemperatur der Heizflüssigkeit, sondern die Zimmertemperatur einzusetzen, bei der die Volumenablesung am Meßrohr erfolgt. Der Druck p der verdrängten Luft ist gleich dem um den Druck b der Wassersäule im Meßrohr verminderten Barometerstand p' ; für genauere Messungen ist auch noch eine Korrektur wegen des verschiedenen Feuchtigkeitsgehaltes der Luft im Verdampfungs- und Meßrohr anzubringen.

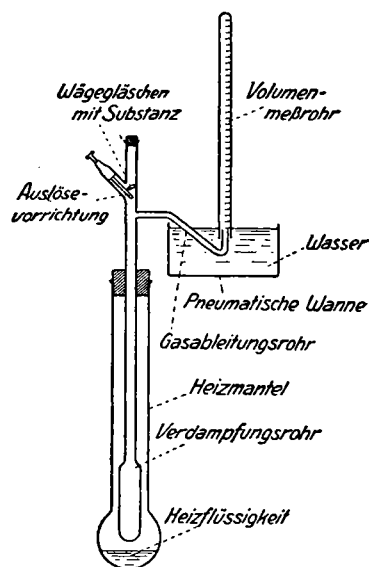


Fig. 14. Bestimmung der Dampfdichte nach VICTOR MEYER

Beispiel: 0.405 g einer festen Substanz verdrängen bei der Verdampfung bei 450° C 38.5 cm³ = 0.0385 l Luft (gemessen bei 15° C = 288° abs. und bei einem korrigierten Druck von 730 mm Quecksilbersäule = 0.96 atm.). Hieraus ergibt sich nach Gleichung (6):

$$M = \frac{g \cdot R \cdot T}{p \cdot v} = \frac{0.405 \times 0.082 \times 288}{0.96 \times 0.0385} = 259.$$

Der untersuchte Stoff hat also im Dampfzustande bei 450° ein relatives — d. h. auf $M_{\text{Sauerstoff}} = 32$ bezogenes — Molekulargewicht von 259.

c. Bestimmung relativer Atomgewichte

Die kleinste Menge eines Elements, die sich in 1 Molekül einer Verbindung dieses Elements befinden kann, ist 1 Atom. Damit ergibt sich das relative Atomgewicht experimentell als die kleinste Anzahl von Gramm eines Elements, die in 1 Gramm-molekül einer Verbindung dieses Elements aufgefunden werden. Zur Bestimmung des Atomgewichtes eines Elements ist es demnach erforderlich, nach einer der vorstehend erörterten oder später noch zu besprechenden (S. 57f.) Bestimmungsmethoden das Molekulargewicht zahlreicher Verbindungen des betreffenden Elements zu ermitteln und anschließend durch Analyse jeweils die in 1 Mol Verbindung enthaltene Gramm-menge des Elements zu bestimmen.

Nachfolgende Tabelle enthält einige bei Verbindungen der Elemente Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff auf solche Weise erhaltene Ergebnisse:

Name der Verbindung	Molekulargewicht	In 1 Mol Verbindung enthaltene Gramm-menge					Formel der Verbindung
		Wasserstoff (H)	Chlor (Cl)	Sauerstoff (O)	Stickstoff (N)	Kohlenstoff (C)	
1	2	3	4	5	6	7	8
Wasserstoff	2	2	—	—	—	—	H ₂
Chlorwasserstoff	36 ¹ / ₂	1	35 ¹ / ₂	—	—	—	HCl
Wasser	18	2	—	16	—	—	H ₂ O
Wasserstoffperoxyd	34	2	—	32	—	—	H ₂ O ₂
Ammoniak	17	3	—	—	14	—	NH ₃
Hydrazin	32	4	—	—	28	—	N ₂ H ₄
Methan	16	4	—	—	—	12	CH ₄
Äthan	30	6	—	—	—	24	C ₂ H ₆
Äthylen	28	4	—	—	—	24	C ₂ H ₄
Acetylen	26	2	—	—	—	24	C ₂ H ₂
Benzol	78	6	—	—	—	72	C ₆ H ₆
Chlor	71	—	71	—	—	—	Cl ₂
Dichloroxyd	87	—	71	16	—	—	Cl ₂ O
Chlordioxyd	67 ¹ / ₂	—	35 ¹ / ₂	32	—	—	ClO ₂
Chlorstickstoff	120 ¹ / ₂	—	106 ¹ / ₂	—	14	—	NCl ₃
Tetrachlorkohlenstoff	154	—	142	—	—	12	CCl ₄
Sauerstoff	32	—	—	32	—	—	O ₂
Distickstoffoxyd	44	—	—	16	28	—	N ₂ O
Stickoxyd	30	—	—	16	14	—	NO
Stickstoffdioxyd	46	—	—	32	14	—	NO ₂
Kohlenoxyd	28	—	—	16	—	12	CO
Kohlendioxyd	44	—	—	32	—	12	CO ₂
Stickstoff	28	—	—	—	28	—	N ₂

Wir ersehen aus der Tabelle folgendes: Die kleinste Menge Wasserstoff, die in 1 Mol der in der Tabelle aufgeführten Wasserstoffverbindungen enthalten ist (vgl. Spalte 3), beträgt 1 g. Da auch in keiner sonstigen Wasserstoffverbindung weniger als 1 g Wasserstoff je Gramm-molekül Verbindung aufgefunden wird, muß man annehmen, daß diese Menge von 1 g ein Gramm-atom Wasserstoff darstellt. Dem Wasserstoff kommt also mit anderen Worten das Atomgewicht 1 zu. In gleicher

Weise läßt sich aus der Tabelle entnehmen — und dieser Schluß wird durch die Untersuchung anderer Verbindungen bestätigt —, daß die Elemente Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff die Atomgewichte $35\frac{1}{2}$, 16, 14 und 12 besitzen. Denn dies sind, wie man sieht, die kleinsten Gramm-mengen dieser Elemente, die in 1 Mol ihrer Verbindungen analytisch gefunden werden.

Atomgewichte der Elemente

Element	Sym- bol	Atom- num- mer	Atom- gewicht	Element	Sym- bol	Atom- num- mer	Atom- gewicht
Actinium	Ac	89	227	Neodym	Nd	60	144.27
Aluminium ...	Al	13	26.98	Neon	Ne	10	20.183
Americium ...	Am	95	243	Neptunium ...	Np	93	237
Antimon	Sb	51	121.76	Nickel	Ni	28	58.69
Argon	Ar	18	39.944	Niob	Nb	41	92.91
Arsen	As	33	74.91	Osmium	Os	76	190.2
Astatium	At	85	210	Palladium	Pd	46	106.7
Barium	Ba	56	137.36	Phosphor	P	15	30.975
Berkelium	Bk	97	245	Platin	Pt	78	195.23
Beryllium	Be	4	9.013	Plutonium ...	Pu	94	242
Blei	Pb	82	207.21	Polonium	Po	84	210
Bor	B	5	10.82	Praseodym	Pr	59	140.92
Brom	Br	35	79.916	Promethium ..	Pm	61	145
Cadmium	Cd	48	112.41	Protactinium .	Pa	91	231
Caesium	Cs	55	132.91	Quecksilber ..	Hg	80	200.61
Calcium	Ca	20	40.08	Radium	Ra	88	226.05
Californium ...	Cf	98	246	Radon	Rn	86	222
Cassiopeium...	Cp	71	174.99	Rhenium	Re	75	186.31
Cer	Ce	58	140.13	Rhodium	Rh	45	102.91
Chlor	Cl	17	35.457	Rubidium	Rb	37	85.48
Chrom	Cr	24	52.01	Ruthenium ...	Ru	44	101.7
Curium	Cm	96	243	Samarium	Sm	62	150.43
Dysprosium...	Dy	66	162.46	Sauerstoff	O	8	16.0000
Eisen	Fe	26	55.85	Scandium	Sc	21	44.96
Erbium	Er	68	167.2	Schwefel	S	16	32.066
Europium	Eu	63	152.0	Selen	Se	34	78.96
Fluor	F	9	19.00	Silber	Ag	47	107.880
Francium	Fr	87	223	Silicium	Si	14	28.09
Gadolinium ...	Gd	64	156.9	Stickstoff	N	7	14.008
Gallium	Ga	31	69.72	Strontium	Sr	38	87.63
Germanium ..	Ge	32	72.60	Tantal	Ta	73	180.88
Gold	Au	79	197.2	Technetium ..	Tc	43	99
Hafnium	Hf	72	178.6	Tellur	Te	52	127.61
Helium	He	2	4.003	Terbium	Tb	65	159.2
Holmium	Ho	67	164.94	Thallium ..	Tl	81	204.39
Indium	In	49	114.76	Thorium	Th	90	232.12
Iridium	Ir	77	193.1	Thulium	Tm	69	169.4
Jod	J	53	126.91	Titan	Ti	22	47.90
Kalium	K	19	39.100	Uran	U	92	238.07
Kobalt	Co	27	58.94	Vanadin	V	23	50.95
Kohlenstoff ...	C	6	12.010	Wasserstoff ..	H	1	1.0080
Krypton	Kr	36	83.80	Wismut	Bi	83	209.00
Kupfer	Cu	29	63.54	Wolfram	W	74	183.92
Lanthan	La	57	138.92	Xenon	X	54	131.3
Lithium	Li	3	6.940	Ytterbium	Yb	70	173.04
Magnesium ...	Mg	12	24.32	Yttrium	Y	39	88.92
Mangan	Mn	25	54.93	Zink	Zn	30	65.38
Molybdän	Mo	42	95.95	Zinn	Sn	50	118.70
Natrium	Na	11	22.997	Zirkonium	Zr	40	91.22

Die Elementsymbole wurden von dem schwedischen Chemiker JÖNS JAKOB BERZELIUS (1779—1848) in den Jahren 1813—1814 eingeführt und sind häufig den lateinischen Namen der Elemente entlehnt; z. B.: Antimon (Stibium Sb), Wismut (Bismuthum Bi), Gold (Aurum Au), Kobalt (Cobaltum Co), Kohlenstoff (Carbonium C), Kupfer (Cuprum Cu), Quecksilber (Hydrargyrum Hg), Blei (Plumbum Pb), Zinn (Stannum Sn), Eisen (Ferrum Fe), Silber (Argentum Ag), Schwefel (Sulphur S).

Diejenigen Verbindungen der Tabelle, die ein ganzes Vielfaches der als Atomgewicht erkannten Gramm-menge eines Elements je Mol Substanz aufweisen, enthalten das entsprechende Atomvielfache dieses Elements je Molekül. Äthan, das z. B. 6 g Wasserstoff (H) und 24 g Kohlenstoff (C) je Gramm-molekül aufweist, hat also die Formel C_2H_6 . In analoger Weise kommen wir zu den in Spalte 8 der Tabelle (S. 26) angegebenen *chemischen Formeln* für die übrigen Substanzen.

Diese Formeln — von denen wir diejenigen für Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak schon früher (S. 16ff.) durch einen im Prinzip analogen, wegen des Fehlens einer Bezugseinheit (S. 20) damals aber notgedrungen noch etwas umständlicheren Gedankengang abgeleitet hatten — ermöglichen dann, wie S. 20f. schon auseinandergesetzt, bei Kenntnis der gewichtsmäßigen Zusammensetzung der Verbindungen eine genaue Festlegung der relativen Atomgewichte der enthaltenen Elemente.

Prinzipiell ergeben sich die Atomgewichte der Elemente auch schon als die kleinste, in 1 Mol einer Verbindung dieser Elemente enthaltene Gramm-menge (vgl. oben). Da aber die beschriebene Molekulargewichtsbestimmung — falls man nicht alle bei der Messung der vier Größen p , v , g und T möglichen Fehlerquellen und die Abweichungen vom idealen Gasgesetz peinlichst durch Korrekturglieder kompensiert — im allgemeinen keine Präzisionswerte des Molekulargewichts liefert¹, stellen auch die direkt aus den Molekulargewichten entnommenen Atomgewichte im allgemeinen² keine Präzisionswerte des Atomgewichts dar. Es ist daher zur Erzielung genauester Werte zweckmäßiger, die Atomgewichte durch Kombination der aus der geschilderten Molekulargewichtsbestimmung hervorgehenden eindeutigen Molekülformeln mit dem analytisch genauestens bestimmbaren Gewichtsverhältnis der Elemente in den einzelnen Verbindungen zu ermitteln.

Vorstehende alphabetisch nach den Elementnamen geordnete Tabelle (S. 27) enthält die in solcher Weise durch genaueste Analyse chemischer Verbindungen gegebener Formel oder nach sonstigen Methoden³ bestimmten Atomgewichte aller bis jetzt bekannten Elemente samt ihren Symbolen und „Atomnummern“ („Ordnungszahlen“). Unter letzteren wollen wir dabei zunächst einfach die laufende Nummer verstehen, die einem Element zukommt, wenn man die Grundstoffe nach steigendem Atomgewicht anordnet (vgl. S. 65f.).

Die Tabelle wird jährlich von einer *internationalen Atomgewichtskommission* kritisch geprüft und — falls zuverlässigere und genauere Atomgewichtsbestimmungen vorliegen — berichtigt. Die Zahl der Dezimalen (von denen die letzte als noch unsicher angenommen wird) gibt den Grad der Genauigkeit an, bis zu dem das betreffende Atomgewicht bis jetzt bestimmt worden ist. Mit die genauesten Atomgewichtsbestimmungen verdanken wir dem deutschen Chemiker OTTO HÖNIGSCHMID (1878—1945).

d. Stöchiometrische Berechnungen

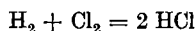
Die auf Grund der Kenntnis der Atom- und Molekulargewichte aufstellbaren „*chemischen Gleichungen*“ (S. 19) bringen in kürzester Form sowohl qualitativ wie

¹ Um dies anzudeuten, wurden die Molekulargewichte in der Tabelle (S. 26) nur durch ganze Zahlen zum Ausdruck gebracht.

² Bei exakter Berücksichtigung aller Korrekturglieder sind selbstverständlich auch auf dem Wege über die Bestimmung des Molekulargewichts von Gasen genaueste Atomgewichtsbestimmungen möglich.

³ Bei den radioaktiven Elementen (vgl. S. 545 ff.), bei denen man als Atomgewicht das der stabilsten Atomart anzugeben pflegt, ergeben sich z. B. die Atomgewichtswerte indirekt aus den Atomgewichten der Muttersubstanzen.

quantitativ alle jene experimentellen Beobachtungen und Grundgesetze zum Ausdruck, die zu ihrer Aufstellung führten. Die Gleichung



besagt also z. B. nicht nur qualitativ, daß Wasserstoff und Chlor unter Chlorwasserstoffbildung miteinander reagieren und daß die Moleküle des Wasserstoffs und Chlors aus je zwei gleichen Atomen, die des Chlorwasserstoffs aus je einem Wasserstoff- und Chloratom bestehen, sondern auch quantitativ, daß 1 Mol = 2 g = 22.4 l (0°; 1 Atm.) Wasserstoff und 1 Mol = 71 g = 22.4 l (0°; 1 Atm.) Chlor 2 Mole = 73 g = 44.8 l (0°; 1 Atm.) Chlorwasserstoff ergeben.

Dementsprechend ermöglichen derartige Reaktionsgleichungen in einfacher Weise die Berechnung der Gewichtsmengen und Gasvolumina, welche bei chemischen Reaktionen verbraucht oder gebildet werden. Einige Beispiele mögen dies erläutern:

1. Es sei danach gefragt, wieviel g Wasser durch Umsetzung von 3 g Wasserstoff mit Sauerstoff maximal gewonnen werden können. Die Gleichung für die Wasserbildung lautet: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Da das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich 1 und das des Sauerstoffs gleich 16 ist, lassen sich entsprechend der Gleichung aus 4 g Wasserstoff 36 g Wasser, aus 3 g Wasserstoff demnach $\frac{36 \times 3}{4} = 27$ g Wasser bilden.

2. Wieviel Liter Stickstoff von 0° und 760 mm können sich maximal mit 1.5 g Wasserstoff zu Ammoniak umsetzen? Nach der Gleichung $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ reagieren 6 g Wasserstoff mit 1 Mol = 22.4 l (0°; 760 mm) Stickstoff. Mit 1.5 g Wasserstoff können sich demnach $\frac{22.4 \times 1.5}{6} = 5.6$ l Stickstoff umsetzen.

Bei nichtgasförmigen Stoffen verzichtet man bei der Aufstellung chemischer Gleichungen im allgemeinen darauf, die wahre Molekülgröße dieser Stoffe einzusetzen, und begnügt sich damit, die einfachste Bruttoformel des betreffenden Stoffes anzugeben. So schreibt man z. B. für die Vereinigung von festem Schwefel mit Sauerstoff zu Schwefeldioxyd durchweg die vereinfachte Gleichung $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$, obwohl man weiß, daß der feste Schwefel die Molekülformel S_8 besitzt und die Gleichung daher richtiger $\text{S}_8 + 8 \text{O}_2 = 8 \text{SO}_2$ lauten müßte. Bei nichtgasförmigen Stoffen ist es eben im allgemeinen nicht erforderlich, die chemische Gleichung durch Einsetzen der richtigen Molekülgrößen zugleich zum Symbol der Volumenverhältnisse zu machen, wie dies bei Reaktionen gasförmiger Stoffe der Fall ist.

2. Absolute Atom- und Molekulargewichte

Die relativen, d. h. auf ein Sauerstoff-Atomgewicht 16 bzw. Sauerstoff-Molekulargewicht 32 bezogenen Gewichte der Atome und Moleküle verhalten sich naturgemäß zueinander wie ihre absoluten Gewichte, so daß relative und absolute Atom- und Molekulargewichte nur um einen konstanten Faktor voneinander unterschieden sind. Jedes Gramm-atom (Gramm-molekül) eines Stoffs enthält also gleich viele Atome (Moleküle) des betreffenden Stoffs, und man kann daher die absoluten Gewichte aus den relativen in einfacher Weise dadurch errechnen, daß man letztere durch die Zahl N der in 1 Gramm-atom (Gramm-molekül) enthaltenen Atome (Moleküle) dividiert.

Die Bestimmung der Konstanten N , die nach dem deutschen Physiker JOSEPH LOSCHMIDT (1821—1895) auch „**LOSCHMIDTSche Zahl**“ genannt wird, ist in verschiedenster Weise möglich. So kann man sie z. B. ableiten: 1. Aus der kinetischen Gastheorie, 2. aus der Brownschen Molekularbewegung, 3. aus der Oberflächenspannung verdünnter Lösungen, 4. aus den Gesetzen der schwarzen Strahlung, 5. aus der elektrischen Ladung von Öltröpfchen, 6. aus der Zerstreuung bzw. Schwächung des Himmelslichts in der Atmosphäre, 7. aus der Größe des Elementarwürfels von Kristallen, 8. aus radioaktiven Pro-

zessen (S. 551f.), 9. aus der Feinstruktur von Spektral-linien u.a.m. So verschiedenartig aber alle diese physikalischen Methoden, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie), auch sein mögen, sie führen doch alle zu dem gleichen Wert 6×10^{23} (wahrscheinlichster Wert: 6.022×10^{23}) für die Zahl der Atome (Moleküle) je Gramm-atom (Gramm-molekül). Eine derartige Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse wäre undenkbar, wenn nicht den durch diese Methoden erfaßten Molekülen und Atomen eine objektive Realität zukäme. Der aus den Gewichts- und Volumenverhältnissen bei chemischen Reaktionen indirekt erschlossene Begriff des Atoms und Moleküls stellt daher heute keine unsichere Hypothese mehr dar, sondern ist als festbegründete Erfahrungstatsache anzusehen.

Wie aus dem Wert der LOSCHMIDTSchen Zahl hervorgeht, sind die Atome und Moleküle unvorstellbar winzige Teilchen. Denn 602 200 000 000 000 000 000 000 Wasserstoffatome wiegen danach zusammen erst 1.008 g, so daß ein einzelnes Wasserstoffatom ein Gewicht von nur $1.008 / (6.022 \times 10^{23}) = 1.674 \times 10^{-24}$ g besitzt; in gleicher Weise errechnet sich, daß 1 Sauerstoffatom $16.000 / (6.022 \times 10^{23}) = 26.569 \times 10^{-24}$ g, 1 Wassermolekül also $(2 \times 1.674 + 26.569) \times 10^{-24} = 29.917 \times 10^{-24}$ g wiegt. Der Durchmesser der Atome und Moleküle liegt in der Größenordnung von 10^{-7} mm = 1 „Ångström“ (Å). Von der Kleinheit derartiger Masseteilchen kann man sich anhand folgender Zahlenbeispiele einen anschaulichen Begriff machen: Würde man 1 cm = 0.8 g Alkohol (Molekulargewicht 46) ins Meer gießen und sich über sämtliche Weltmeere (1370 Millionen Kubikkilometer) verteilen lassen, so enthielte jeder Liter Meerwasser — gleichgültig ob er im Atlantischen oder Indischen oder Stillen Ozean, im Nördlichen oder Südlichen Eismeer, an der Oberfläche oder in 1000 m Tiefe entnommen würde — noch 8 Moleküle Alkohol. Die in einem Stecknadelkopf (1 mm³) enthaltene ungeheure Zahl von rund 10^{20} (100 Trillionen) Eisenatomen¹ ergäbe, zu einer Perlenkette aneinandergereiht, eine Strecke von 2×10^7 km, entsprechend der mehr als 50fachen Entfernung zwischen Erde und Mond², wobei auf jedes einzelne Millimeter dieser riesigen Strecke allein schon 5 Millionen Atome entfielen.

Es ist eine erstaunliche Leistung der Naturforscher, daß sie die Gewichte und Durchmesser solch winziger Teilchen mit so großer Genauigkeit anzugeben in der Lage sind, ja, daß es ihnen — wie wir später sehen werden — darüber hinaus gelungen ist, festzustellen, daß die Atome ihrerseits aus einem Atomkern und einer Atomhülle bestehen (S. 133 ff.), die beide immer noch nicht die kleinsten Bestandteile der Materie darstellen, sondern in noch winzigere Urteilchen („Elektronen“, „Protonen“ und „Neutronen“) zerlegt werden können (S. 535 ff.). —

Nunmehr wenden wir uns der speziellen Betrachtung einiger wichtiger Elemente, des Wasserstoffs, des Sauerstoffs und des Stickstoffs zu, die uns in Form des Wassers und der Luft in großen Mengen zur Verfügung stehen.

¹ Der Durchmesser des Eisenatoms beträgt etwa 2 Å.

² Der mittlere Abstand des Mondes von der Erde beträgt 3.844×10^5 km.

Kapitel IV

Das Wasser und seine Bestandteile

1. Der Sauerstoff

a. Vorkommen

In freiem Zustande kommt der Sauerstoff in der Natur als Bestandteil der Luft vor, welche getrocknet 20.9 Volumenprocente oder 23.2 Gewichtsprocente Sauerstoff enthält (S. 62). In gebundenem Zustande finden wir ihn im Wasser, welches gereinigt zu 88.8 Gewichtsprocenten aus Sauerstoff besteht. Weiter ist er zu 47.3% am Aufbau der äußersten — bis zu 16 km Tiefe untersuchten — Schale der festen Erdrinde beteiligt. Der Gesamtgehalt von Erdrinde, Meer und Luft an Sauerstoff beträgt 49.4 Gewichtsprocente (vgl. S. 68). Der Sauerstoff ist somit das weitestverbreitete Element und kommt in seiner Gewichtsmenge der Gewichtsmenge sämtlicher übrigen Elemente — zusammengekommen — gleich.

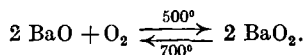
b. Darstellung

Als Ausgangsmaterial zur technischen Darstellung von Sauerstoff dient zweckmäßig die Luft oder das Wasser. Im Laboratorium werden zur Sauerstoffgewinnung auch feste Sauerstoffverbindungen herangezogen.

α. Aus Luft

Die Luft enthält außer Sauerstoff in der Hauptsache noch Stickstoff (S. 59). Will man daher aus der Luft Sauerstoff gewinnen, so muß man das homogene Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zerlegen. Dies kann auf chemischem oder auf physikalischem Wege erfolgen.

Die Zerlegung auf chemischem Wege läßt sich nicht so durchführen, daß man die Luft mit einem Stoff zur Umsetzung bringt, der nur den Stickstoff, nicht aber den Sauerstoff bindet. Denn der Sauerstoff ist chemisch viel reaktionsfähiger als der Stickstoff, so daß er stets leichter als dieser reagiert. Daher muß man so verfahren, daß man den Sauerstoff durch einen Stoff bindet, welcher den gebundenen Sauerstoff leicht wieder abzugeben imstande ist. Ein solcher Stoff ist z. B. das Bariumoxyd (BaO). Erhitzt man Bariumoxyd an der Luft auf etwa 500° , so nimmt es unter Bildung von Bariumperoxyd (BaO_2) Sauerstoff auf (vgl. S. 178):



Bei 700° (oder bei Druckverminderung) gibt das so gebildete Bariumperoxyd in Umkehrung dieser Reaktion unter Rückbildung von Bariumoxyd den gebundenen Sauerstoff wieder ab. Dieses Verfahren der Sauerstoffgewinnung aus Luft („*BRINSches Bariumperoxyd-Verfahren*“) war früher die einzige technische Methode der Sauerstoffgewinnung.

Heute zerlegt man die Luft nur noch auf physikalischem Wege, indem man sie verflüssigt und die verflüssigte Luft fraktioniert destilliert. Zur Verflüssigung muß die Luft auf sehr tiefe Temperaturen (bei 1 Atmosphäre Druck auf unter -192°) abgekühlt werden. Hierzu bedient man sich des „**JOULE-THOMSON-Effektes**“:

Entspannt man ein unter hohem Druck stehendes („komprimiertes“) reales (S. 24) Gas auf einen niedrigen Druck, so kühlt es sich — auch wenn bei der Entspannung („*Expansion*“) keine äußere Arbeit geleistet wird — ab, weil bei der Ausdehnung Arbeit gegen die gegenseitigen Anziehungskräfte der Gasmoleküle aufgewendet wird. Die zur Leistung dieser „inneren Arbeit“ erforderliche Energie, die ja nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie irgendeinem Energievorrat entstammen muß, wird dem Wärmeinhalt des Gases entnommen. Die Celsiusgrade $t_{\text{Anfang}} - t_{\text{Ende}}$, um die sich die Luft bei der — ohne äußere Arbeitsleistung erfolgenden — Entspannung um $p_{\text{Anfang}} - p_{\text{Ende}}$ Atmosphären abkühlt, können nach der Faustregel

$$t_{\text{Anfang}} - t_{\text{Ende}} = \frac{1}{4} \cdot (p_{\text{Anfang}} - p_{\text{Ende}}) \cdot \left(\frac{273}{273 + t_{\text{Anfang}}} \right)^2 \quad (1)$$

berechnet werden. Bei 0°C ($t_{\text{Anfang}} = 0$) kühlt sich hiernach die Luft um etwa $\frac{1}{4}^{\circ}$ je Atmosphäre Druckunterschied ($p_{\text{Anfang}} - p_{\text{Ende}} = 1$) ab. Auch bei sehr hohen Druckdifferenzen ist also die Verflüssigung der Luft durch einmaliges Expandieren nicht zu erreichen. Man vereinigt daher nach CARL VON LINDE (1842—1934) durch Anwendung des sogenannten „**Gegenstromprinzips**“ die Wirkung beliebig vieler Expansionen in der Weise, daß man jede vorangehende Abkühlung zur Vorkühlung der nachfolgenden Luft vor der nächsten Entspannung benutzt („**LINDE-Verfahren**“).

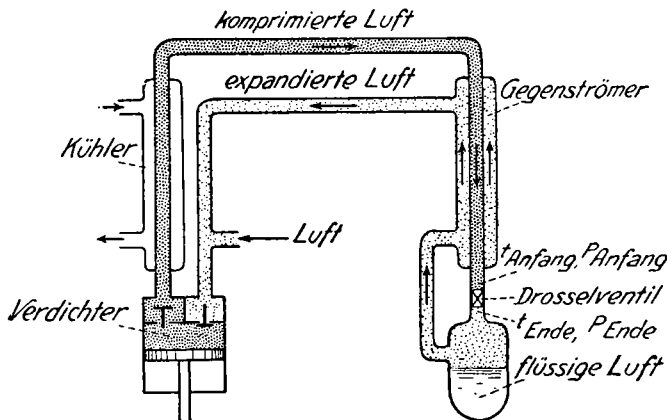


Fig. 15. Schematische Darstellung der Luftverflüssigung nach LINDE

Hierdurch sinken die Temperaturen schrittweise, bis die Verflüssigungstemperatur erreicht ist.

Die Arbeitsweise einer derartigen „**LINDE-Maschine**“ sei an Hand nebenstehender schematischer Zeichnung (Fig. 15) kurz erläutert: Die aus der Umgebung angesaugte Luft wird durch einen Verdichter („**Kompressor**“) von Atmosphärendruck auf etwa 200 Atmosphären komprimiert (p_{Anfang}) und geht dann durch einen von Kühlwasser umflossenen Kühler, wo die Kompressionswärme beseitigt und die verdichtete Luft nahezu auf die Temperatur des Kühlwassers abgekühlt

wird. Die so abgekühlte, verdichtete Luft wird mittels eines Drosselventils wieder auf den ursprünglichen Druck entspannt (p_{Ende}), wobei — wenn t_{Anfang} z. B. gleich 15° ist — eine Abkühlung um etwa $\frac{1}{4} \cdot 200 \cdot 0.9 = 45^{\circ}$ eintritt. Die in dieser Weise auf -30° (t_{Ende}) abgekühlte Luft strömt im Gegenstrom-Wärmeaustauscher der nachkommenden verdichteten Luft entgegen und kühlt diese vor, so daß sie mit tieferer Temperatur t_{Anfang} zum Drosselventil gelangt als die vorhergehende und daher bei der folgenden Entspannung gemäß (1) auch auf tiefere Temperatur t_{Ende} abgekühlt wird als diese usw. So fällt die Temperatur immer weiter, zumal nach der angegebenen Formel (1) der JOULE-THOMSON-Effekt mit fallender Temperatur t_{Anfang} immer größer wird. Schließlich reicht die durch die Expansion bewirkte Kälteleistung zur Verflüssigung eines Teils der Luft aus.

Die erhaltene flüssige Luft läßt sich durch Fraktionierung (S. 7) in ihre beiden Hauptbestandteile Sauerstoff und Stickstoff trennen. Die Wirkungs-

weise der Fraktionierung geht aus dem nachstehenden Diagramm (Fig. 16) hervor:

Flüssiger Stickstoff siedet bei -196° , flüssiger Sauerstoff bei -183° . Mischungen beider Flüssigkeiten sieden bei dazwischenliegenden Temperaturen, flüssige Luft ($\sim 80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$) beispielsweise bei $-194\frac{1}{2}^{\circ}$. Trägt man die Siedepunkte aller Mischungen von Sauerstoff und Stickstoff in ein Koordinatensystem (Abszisse: prozentuale Zusammensetzung der Mischung; Ordinate: Siedetemperatur) ein, so erhält man die in Fig. 16 als „Siedekurve“ bezeichnete Kurve. Erwärmt man nun eine flüssige Mischung von Stickstoff und Sauerstoff gegebener Zusammensetzung, so besitzt der entstehende Dampf nicht die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangsflüssigkeit (S. 7), sondern ist stets stickstoffreicher. Trägt man auch die Zusammensetzung dieser bei den verschiedenen Siedetemperaturen mit den einzelnen flüssigen Mischungen im Gleichgewicht befindlichen Dampfphasen in das Koordinatensystem ein, so erhält man die in Fig. 16 als „Taufkurve“ bezeichnete Kurve. Sie gibt die Temperaturen an, bei welchen dampfförmige Sauerstoff-Stickstoff-Gemische gegebener Zusammensetzung beim Abkühlen die ersten Flüssigkeitströpfchen („Tau“) — von der durch die Siedekurve zum Ausdruck gebrachten Zusammensetzung — abscheiden.

Das so erhaltene Gesamtdiagramm ermöglicht in anschaulicher Weise eine Beurteilung des Verlaufs der Fraktionierung flüssiger Stickstoff-Sauerstoff-Gemische. Erwärmt man beispielsweise eine flüssige Mischung der Zusammensetzung $60\% \text{ Sauerstoff} + 40\% \text{ Stickstoff}$, so beginnt diese bei -190.6° zu sieden (Punkt A_2 des Diagramms). Der dabei entstehende Dampf hat die Zusammensetzung $30\% \text{ Sauerstoff} + 70\% \text{ Stickstoff}$ (B_2). Da somit der Dampf stickstoffreicher als die Flüssigkeit ist, ist die Flüssigkeit relativ sauerstoffreicher geworden. Das bedeutet gemäß der Siedekurve eine Erhöhung des Siedepunktes. Wir bewegen uns also während der Destillation auf der Siedekurve in der Richtung auf A_3 aufwärts. Würden wir die gesamte Flüssigkeit verdampfen, so besäße der Dampf in seiner Gesamtheit natürlich die gleiche Zusammensetzung $60\% \text{ Sauerstoff} + 40\% \text{ Stickstoff}$ (B_4) wie die Ausgangsflüssigkeit, und der letzte verdampfende Flüssigkeitstropfen hätte die dieser Dampfzusammensetzung entsprechende Flüssigkeitszusammensetzung (A_4). Man muß daher die Destillation schon dann unterbrechen („fraktionierte“ Destillation), wenn der Dampf eine Zusammensetzung zwischen den beiden Punkten B_2 und B_4 (etwa B_3) und die Flüssigkeit eine Zusammensetzung zwischen den beiden Punkten A_2 und A_4 (etwa A_3) aufweist. Wir haben dann die ursprüngliche Flüssigkeit (A_2) in einen stickstoffreicheren gasförmigen (B_3) und einen sauerstoffreicheren flüssigen Anteil (A_3) getrennt. Kondensiert man den Dampf (B_3) völlig, so erhält man eine Flüssigkeit (A_1), welche beim Sieden einen schon sehr stickstoffreichen Dampf (B_1) ergibt. Bei völligem Verdampfen des flüssigen

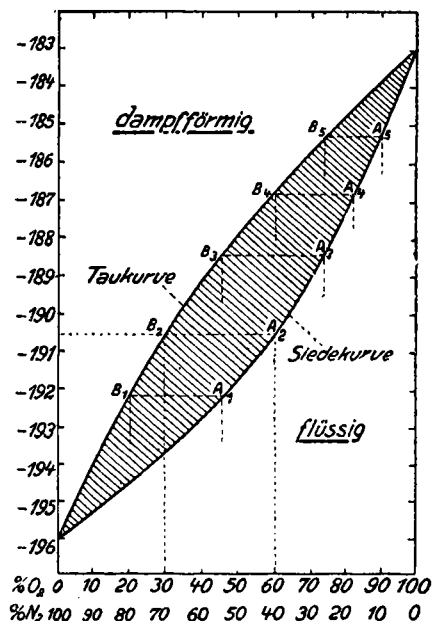


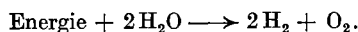
Fig. 16. Fraktionierte Destillation und Kondensation von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen

Anteils (A_3) andererseits entsteht ein Dampf (B_5), welcher beim Kondensieren zu einer sehr sauerstoffreichen Flüssigkeit (A_6) führt. Auf diese Weise gelingt es, durch wiederholte fraktionierte Destillation und Kondensation schließlich reinen Sauerstoff und reinen Stickstoff zu gewinnen. In der Technik wird diese „Rektifikation“ der flüssigen Luft in großem Maßstabe unter Verwendung selbsttätig wirkender Rektifikationsapparate durchgeführt.

In den Handel kommt der Sauerstoff in Stahlflaschen („Bomben“) unter einem Druck von 150 Atmosphären.

β. Aus Wasser

Eine einfache Methode zur Zerlegung des Wassers in seine elementaren Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff haben wir auf S.13 schon kennengelernt. Es ist die sogenannte „Elektrolyse des Wassers“, d. h. die Spaltung durch Zufuhr elektrischer Energie:



Hierbei wird der Wasserstoff an der negativen Kathode, der Sauerstoff an der positiven Anode entwickelt. Der Energieverbrauch zur Darstellung eines Kubikmeters Sauerstoff beträgt 10—12 Kilowattstunden (kWh) gegenüber nur 0.5—1.5 kWh bei der Gewinnung durch Luftzerlegung. Daher ist die technische Sauerstofferzeugung

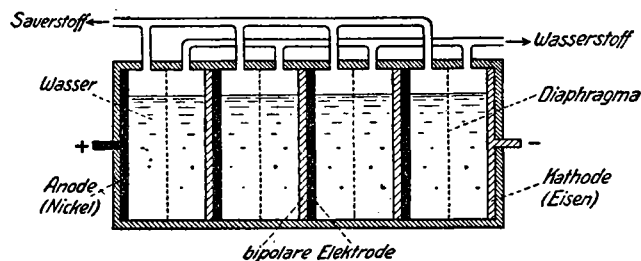
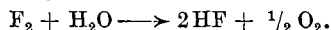


Fig. 17. Schematische Darstellung der Wasserstoff- und Sauerstoffgewinnung durch Wasserelektrolyse

eine Zelle als Kathode, in der benachbarten als Anode wirkende) Elektroden benutzt werden. Eine poröse, den Stromtransport gestattende Scheidewand („Diaphragma“) verhindert die Vermischung des kathodisch gebildeten Wasserstoffs und anodisch entwickelten Sauerstoffs. Zwecks besserer Stromleitung wird das Wasser mit Natronlauge versetzt.

Statt durch den elektrischen Strom kann das Wasser auch durch chemische Agentien zerlegt werden, indem man es mit Stoffen zusammenbringt, die ein großes Bestreben haben, sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu vereinigen. Ein solcher Stoff ist z. B. das gasförmige Fluor (F_2), das sich mit Wasser heftig unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Fluorwasserstoff (HF) umsetzt:



In gleicher Weise — jedoch nur unter der gleichzeitigen Einwirkung von Licht — reagiert das in seinen chemischen Eigenschaften dem Fluor ähnliche Chlor (vgl. S. 81 f.). Diese chemischen Verfahren der Wasserzerersetzung haben aber keinerlei praktische Bedeutung.

γ. Aus festen Sauerstoffverbindungen

Wie das Wasser können auch andere Sauerstoffverbindungen durch Zufuhr von Energie unter Bildung von Sauerstoff gespalten werden. So geben z. B. die Sauerstoffverbindungen („Oxyde“) der Edelmetalle (etwa des Silbers, Golds, Palladiums,

durch Wasserelektrolyse nur in Ländern mit besonders billigen Wasserkraften lohnend.

Technisch verfährt man bei dieser Methode im Prinzip so, daß man (Fig. 17) mehrere hundert Zersetzungszellen hintereinander schaltet und die erste Elektrode der ersten Zelle mit dem positiven, die letzte Elektrode der letzten Zelle mit dem negativen Pol der Stromquelle verbindet, während die mittleren Elektroden als „bipolare“ (d. h. in der

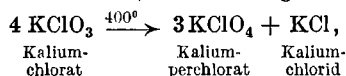
Platins, Rhodiums, Iridiums) besonders leicht, schon bei verhältnismäßig schwachem Erwärmen, ihren Sauerstoff ab:



Ein Beispiel für diese Art der Sauerstoffbildung aus Metalloxyden hatten wir schon auf S. 9 bei der Besprechung der Zusammensetzung von Quecksilberoxyd ($2\text{HgO} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$) kennengelernt.

Im Laboratorium verwendet man zur Sauerstoffherstellung allerdings nicht solche Edelmetall-Oxyde, sondern wohlfeilere, etwas komplizierter zusammengesetzte Sauerstoffverbindungen, z. B. Kaliumchlorat (KClO_3), Kaliumnitrat (KNO_3), Kaliumpermanganat (KMnO_4).

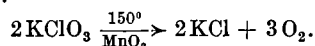
Insbesondere das Erhitzen von Kaliumchlorat stellt eine gebräuchliche Laboratoriumsmethode zur Gewinnung von Sauerstoff dar. Die Reaktion verläuft so, daß zunächst ein Austausch des Sauerstoffs unter Bildung einer sauerstoffreicheren und einer sauerstoffärmeren (bzw. sauerstofffreien) Verbindung erfolgt („Disproportionierung“):



worauf die sauerstoffreiche Verbindung (Kaliumperchlorat) bei stärkerem Erhitzen unter Sauerstoffabgabe zerfällt:



Wichtig für die Laboratoriumspraxis ist, daß diese Sauerstoffgewinnung aus Kaliumchlorat durch sogenannte „Katalysatoren“¹ beschleunigt werden kann. Unter Katalysatoren (S. 109f.) versteht man dabei ganz allgemein Stoffe, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen („positive Katalysatoren“) oder erniedrigen („negative Katalysatoren“), ohne dabei selbst verbraucht zu werden, so daß sie nach der Reaktion unverändert wieder vorliegen und in der Reaktionsgleichung daher nicht auftreten. So wird z. B. die Sauerstoffabgabe aus Kaliumchlorat durch die Zugabe von Mangandioxyd (Braunstein), MnO_2 , wesentlich erleichtert. Erhitzt man eine Mischung von Kaliumchlorat und Braunstein im Gewichtsverhältnis 10 : 1, so tritt die Sauerstoffentwicklung schon bei 150° ein, ohne daß es zu der oben erwähnten Disproportionierung kommt:



Die Gegenwart des Katalysators bewirkt also eine Erniedrigung der Zerfallstemperatur um 350° .

c. Physikalische Eigenschaften

Sauerstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Luftdruck ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Durch starke Abkühlung läßt er sich zu einer bläulich gefärbten Flüssigkeit verdichten, welche bei -183.0° siedet und bei -218.9° zu hellblauen Kristallen erstarrt. Die Dichte des flüssigen Sauerstoffs beträgt beim Siedepunkt 1.118. In 100 Volumina Wasser lösen sich bei 0° 4.9, bei 20° 3.1 Raumteile Sauerstoffgas (vgl. S. 60).

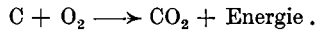
d. Chemische Eigenschaften

Die charakteristischste chemische Eigenschaft des Sauerstoffs ist seine Fähigkeit, sich bei erhöhter Temperatur mit zahlreichen Stoffen unter Licht- und Wärmeentwicklung zu verbinden. Auf dieser Umsetzung mit Sauerstoff — „Oxydation“ —

¹ katalyein (καταλύειν) = auslösen.

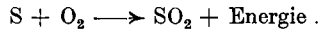
beruht ja der Vorgang der Verbrennung von Stoffen an der Luft. Allerdings sind die Verbrennungserscheinungen hier nicht so lebhaft wie in reinem Sauerstoff, da der in der Luft neben Sauerstoff noch vorhandene, die Verbrennung nicht unterhaltende Stickstoff einen Teil der Verbrennungswärme zu seiner Erwärmung verbraucht. Infolgedessen kann die Temperatur und damit die Lichtentwicklung — die ja in hohem Maße von der Temperatur abhängt — nicht den gleichen Grad wie bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff erreichen, bei dem der Stickstoffballast wegfällt.

So verbrennt z. B. Holzkohle, die an der Luft nur mäßig und ohne große Lichtentwicklung glüht, in reinem Sauerstoff mit großem Glanze. Es wird dabei der Kohlenstoff (C) der Holzkohle zu gasförmigem, farblosem Kohlendioxyd (CO_2) „oxydiert“:

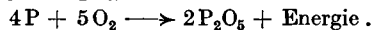


In gleicher Weise beginnt ein glimmender Holzspan in einem mit Sauerstoffgas gefüllten Gefäß sogleich mit heller Flamme und ungewöhnlicher Lebhaftigkeit zu brennen, was man zur Erkennung des Sauerstoffs („*Reaktion auf Sauerstoff*“) benutzt.

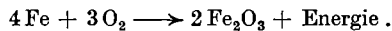
Der an der Luft mit schwacher blauer Flamme brennende Schwefel (S) verbrennt in Sauerstoff mit intensiv blauem Licht zu gasförmigem, farblosem, stechend riechendem Schwefeldioxyd (SO_2):



Entzündeter Phosphor (P) ergibt unter blendend weißer Lichtentwicklung festes, weißes Phosphorpentoxyd (P_2O_5):



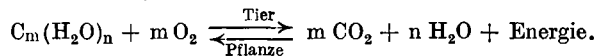
Eine an einem Ende glühend gemachte stählerne Uhrfeder (Eisen Fe) verbrennt im Sauerstoff unter lebhaftem Funkensprühen zu Eisenoxyd (Fe_2O_3):



Magnesiumdraht (Mg) oder Calciumspäne (Ca) verbrennen unter blendender Lichterscheinung und Bildung weißer Magnesiumoxyd- bzw. Calciumoxyd-Nebel:



Nicht alle Oxydationsvorgänge verlaufen wie die vorstehend beschriebenen Verbrennungsvorgänge unter ausgesprochener Licht- und Wärmeentwicklung. Es gibt vielmehr auch langsam bei Umgebungstemperatur verlaufende Oxydationen, die ohne diese sinnfälligen Begleiterscheinungen vor sich gehen. Man nennt sie „*stille Verbrennungen*“ („*Autoxydationen*“). Hierzu gehören z. B. das Rosten und Anlaufen von Metallen, das Vermodern von Holz und sonstige Verwesungserscheinungen, sowie vor allem die Atmung der Organismen. Bei diesem Atmungsvorgang spielen sich im Organismus der Tiere und Menschen stille Verbrennungen ab, durch welche die Nahrungsmittel — z. B. „*Kohlenhydrate*“, $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ — mittels des eingeatmeten Sauerstoffs der Luft in Kohlendioxyd (ausgeatmet) und Wasser (ausgeschieden) übergeführt werden:



Die bei dieser Oxydation langsam freiwerdende Energie dient zur Aufrechterhaltung der Körpertemperatur und Lebensvorgänge. Der umgekehrte Vorgang, der Aufbau von Kohlenhydraten aus Kohlendioxyd, Wasser und Energie (Sonnenlicht) spielt sich in den Pflanzen ab. Auf diese Weise wird der von Mensch und Tier verbrauchte Sauerstoff wieder rückgebildet. Pflanzliche und tierische Atmung sind dabei so aufeinander abgestimmt, daß sich — zumal wenn man die ungeheure Sauerstoffmenge der Atmosphäre (S. 63) in Rechnung stellt — der Sauerstoffgehalt der Luft praktisch nicht ändert.

Nicht immer wurde die Verbrennungserscheinung richtig als die Vereinigung von Stoffen mit Sauerstoff gedeutet. So stellte z. B. der deutsche Arzt und Chemiker GEORG ERNST STAHL (1660–1734) im Jahre 1710 die Theorie auf, daß beim Verbrennen eines Stoffs ein gasförmiges Etwas entweiche, das er „*Phlogiston*“¹ nannte. Nach dieser Theorie („*Phlogistontheorie*“) nahm man an, daß ein Stoff um so leichter und heftiger verbrenne, je mehr Phlogiston er enthalte. Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff galten danach als sehr phlogistonreiche Stoffe. Auch als LAVOISIER (S. 11) im Jahre 1777 zeigte, daß der von CARL WILHELM SCHEELÉ (1742–1786) und JOSEPH PRIESTLEY (1733–1804), unabhängig voneinander, im Jahre 1774 als Luftbestandteil erkannte Sauerstoff für die Verbrennung notwendig ist und daß bei der Verbrennung eine Gewichtszunahme und nicht eine Gewichtsabnahme zu beobachten ist, gab man die Phlogistontheorie noch nicht auf, sondern suchte sie durch Zusatzhypothesen zu retten. So betrachtete man den Sauerstoff als „*dephlogistierte*“, d. h. von Phlogiston befreite Luft, welche ein großes Bestreben habe, anderen Stoffen ihr Phlogiston zu entziehen, und schrieb dem Phlogiston ein „negatives Gewicht“ zu.

Heutzutage mag man vielleicht die Hartnäckigkeit nicht ganz begreifen, mit der man lange Zeit die Phlogistonhypothese aufrechtzuerhalten suchte. Man muß aber bedenken, daß diese Hypothese einen wahren Kern enthielt. Das, was die Phlogistiker als entweichendes Phlogiston ansahen, ist in der heutigen Ausdrucksweise die freiwerdende Energie. Dadurch, daß die Phlogistontheorie bei den Verbrennungserscheinungen nicht klar zwischen den energetischen und den stofflichen Umsetzungen unterschied und auch das Phlogiston als einen Stoff betrachtete, verstrickte sie sich bald in unlösbare Widersprüche.

2. Der Wasserstoff

a. Vorkommen

Der Wasserstoff, der im Jahre 1766 von dem englischen Privatgelehrten HENRY CAVENDISH (1731–1810) entdeckt wurde, kommt in freiem Zustande nur spurenweise in der Atmosphäre vor. In gebundenem Zustande ist er als Bestandteil des Wassers (11,2 Gewichtsprozent Wasserstoff) und anderer Verbindungen weit verbreitet; und zwar ist im Durchschnitt jedes sechste bis siebente Atom aller am Aufbau der Erdrinde (einschließlich der Wasser- und Lufthülle) beteiligten Atome ein Wasserstoffatom (vgl. S. 68).

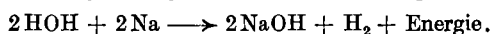
b. Darstellung

α. Aus Wasser

Die Darstellung von Wasserstoff erfolgt zweckmäßig aus Wasser (H_2O), das in praktisch unbegrenzten Mengen zur Verfügung steht. Wie bei der Sauerstoffdarstellung kann die Zerlegung des Wassers auf physikalischem oder auf chemischem Wege erfolgen.

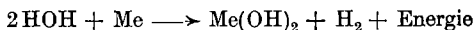
Die Zersetzung auf physikalischem Wege durch Elektrolyse haben wir beim Sauerstoff schon geschildert (S. 34). Wie dort wird das Wasser auch hier zwecks Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit Natronlauge versetzt. Auch wässrige Kochsalzlösungen werden zur Elektrolyse verwandt („*Chloralkali-elektrolyse*“; vgl. S. 409ff.).

Zur Zersetzung des Wassers auf chemischem Wege können alle Metalle und Nichtmetalle dienen, welche ein großes Bestreben haben, sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu verbinden. Unter den Metallen sind die sogenannten Alkalimetalle (Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium) besonders reaktionsfähig. Bringt man beispielsweise ein Stückchen Natriummetall (Na) auf Wasser, so bewegt es sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und unter Schmelzen auf der Wasseroberfläche umher und geht als Natriumhydroxyd (NaOH) in Lösung:



¹ phlogistos (φλογιστός) = verbrannt.

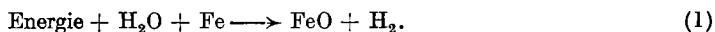
In ganz analoger Weise reagieren die übrigen Alkalimetalle unter Bildung entsprechender Metallhydroxyde MeOH (Me = Alkalimetall). Die Heftigkeit der Reaktion nimmt dabei mit steigendem Atomgewicht des Alkalimetalls zu. Die gleiche Beobachtung macht man bei den sogenannten Erdalkalimetallen (Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium). Während Calcium, Strontium und Barium sich mit dem Wasser verhältnismäßig lebhaft — wenn auch weniger heftig als die Alkalimetalle — gemäß der Gleichung



(Me = Erdalkalimetall) umsetzen, reagiert das Magnesium erst bei erhöhter Temperatur (Überleiten von Wasserdampf über erhitztes Magnesiumpulver), dann allerdings unter starker Licht- und Wärmeentwicklung:



Für die technische Wasserstoffherstellung kommen die vorstehend genannten Metalle wegen ihres hohen Preises nicht in Frage. Dagegen dient die Zerlegung von Wasser durch Eisen bei Rotglut¹ in begrenztem Umfange zur technischen Wasserstoffherzeugung²:



Das gebildete Eisenoxyd wird in der Technik durch Kohlenoxyd CO (z. B. in Form von Wassergas; s. unten) immer wieder in Eisen zurückverwandelt:



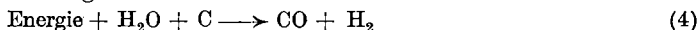
indem man abwechselnd Wasserdampf und Wassergas über das Eisen bzw. Eisenoxyd leitet. Auf diese Weise kommt man mit einer endlichen Menge Eisen aus.

Addiert man die beiden Gleichungen der Wasserstoffbildung (1) und Eisenregenerierung (2), so heben sich Eisenoxyd und Eisen heraus, so daß man die Gesamtgleichung

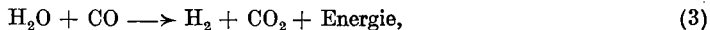


erhält. Das Verfahren beruht also in summa darauf, daß Wasserdampf und Kohlenoxyd zu Wasserstoff und Kohlendioxyd umgesetzt werden. Da sich diese Reaktion bei Gegenwart eines Katalysators auch direkt — d. h. ohne den Umweg einer vorherigen Bildung von Eisenoxyd — durchführen läßt (s. unten), spielt das Verfahren der Wasserstoffherzeugung aus Wasserdampf und Eisen gegenüber diesem direkten Verfahren (3) keine große Rolle mehr.

Statt durch Metalle kann das Wasser auch durch Nichtmetalle zerlegt werden. Ein wichtiges derartiges Nichtmetall ist der Kohlenstoff, der sich bei Gelbglut mit Wasserdampf nach der Gleichung



umsetzt. Wegen der Billigkeit der Kohle ist dieses Verfahren der Wasserstoffdarstellung in Deutschland das technisch gebräuchlichste und wichtigste. Das entstehende Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff heißt „Wassergas“ (S. 298 f.). Die Abtrennung des Kohlenoxyds aus diesem Gas erfolgt in der Technik in geschickter Weise so, daß man es bei Gegenwart eines Katalysators mit weiterem Wasserdampf nach der oben schon erwähnten Reaktion (3) unter Neubildung von Wasserstoff zu Kohlendioxyd „verbrennt“:



welches sich unter Druck leicht mit Wasser herauswaschen läßt (S. 221).

¹ Zur ungefähren Bezeichnung höherer Temperaturen bedient man sich häufig der Ausdrücke „Rotglut“ und „Weißglut“, wobei man folgende Unterscheidungen macht:

Beginnende Rotglut.....	~ 500°	Gelbglut	~ 1100°
Dunkelrotglut	~ 700°	Beginnende Weißglut ..	~ 1300°
Hellrotglut	~ 900°	Weißglut	~ 1500°.

² Die Gleichung ist hier mit dem einfachsten Eisenoxyd formuliert; in Wirklichkeit sind die Verhältnisse aber etwas komplizierter. So bildet sich beispielsweise unterhalb etwa 560° überhaupt kein FeO (S. 515) mehr, sondern lediglich ein Mischoxyd $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (S. 515, 517).

Die beiden Gleichungen (3) und (4) ergeben addiert die Gesamtgleichung



In summa reagiert also der Kohlenstoff mit dem Wasserdampf unter Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxyd. Bei Verwendung von Braunkohle gelingt es, die Gesamtreaktion (5) technisch auch in einem Arbeitsgang durchzuführen (S. 299).

β. Aus Säuren

Für die Darstellung von Wasserstoff im Laboratorium benutzt man im allgemeinen nicht das Wasser H_2O als Ausgangsmaterial, sondern andere Wasserstoffverbindungen, sogenannte „Säuren“ H_nX (S. 90), aus denen der Wasserstoff leichter als beim Wasser durch Metalle in Freiheit gesetzt wird. Eine solche Säure ist z. B. die durch Auflösen des schon oft erwähnten Chlorwasserstoffs (HCl) in Wasser entstehende Salzsäure. Bringt man z. B. Zink — das mit Wasser erst bei erhöhter Temperatur reagiert — mit Salzsäure zusammen, so erfolgt bereits bei Zimmertemperatur lebhafte Wasserstoffentwicklung:



Die Reaktion wird zweckmäßig in einem „**KIPP-schen Apparat**“ durchgeführt, der auch für die Entwicklung vieler anderer Gase im Laboratorium geeignet ist.

Er besteht (Fig. 18) aus einem Kugeltrichter und einem aus zwei Kugeln bestehenden Entwicklungsgefäß. Trichter und Entwicklungsgefäß sind durch einen Glasschliff derart miteinander verbunden, daß das lange Ansatzrohr des ersteren bis in den unteren Teil des letzteren hineinragt, ohne dabei die Verbindung der beiden Kugeln des Entwicklungsgefäßes zu unterbrechen. In der mittleren der drei Kugeln befindet sich das Zink, die obere und untere Kugel enthalten Salzsäure. Öffnet man den Hahn der mittleren Kugel, so fließt Säure aus der oberen in die untere Kugel, gelangt so schließlich mit dem Zink der mittleren Kugel in Berührung und setzt sich mit diesem nach der obigen Reaktionsgleichung (6) unter Bildung von Wasserstoff und Zinkchlorid (ZnCl_2) um. Schließt man den Hahn, so wird durch die zunächst noch fort-dauernde Wasserstoffentwicklung die Säure aus der mittleren Kugel auf dem Wege über die untere Kugel und das Ansatzrohr des Kugeltrichters in diesen zurückgedrängt, so daß die Berührung zwischen Säure und Metall wegfällt und die Gasentwicklung zum Stillstand kommt. Auf diese Weise ist man in der Lage, durch einfaches Öffnen und Schließen des Hahns die Wasserstoffentwicklung in Gang zu bringen oder zu unterbrechen.

In den Handel kommt der Wasserstoff in Stahlbomben, in denen er unter einem Druck von 150 Atmosphären zusammengepreßt ist.

c. Physikalische Eigenschaften

Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Durch sehr starke Abkühlung läßt er sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, welche bei -252.8°C (20.4° abs.) siedet und bei -259.3°C (13.9° abs.) zu einer festen Masse erstarrt.

Spezifisches Gewicht. Da der Wasserstoff unter allen Stoffen das kleinste Molekulargewicht (2.0160) besitzt, ist er das leichteste aller Gase. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm $2.0160:22.415 = 0.0899 \text{ g}$; die Luft besitzt demgegenüber unter gleichen Bedingungen ein 14.38mal größeres Litergewicht von 1.2928 g. Dementsprechend zeigt der Wasserstoff in Luft einen Auftrieb von rund $1.3 - 0.1 = 1.2 \text{ g}$

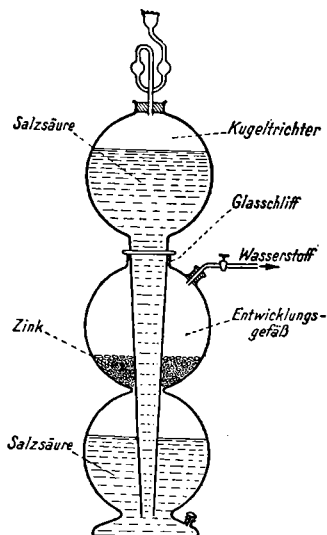


Fig. 18. Wasserstoffgewinnung im KIPPSchen Apparat

je Liter oder 1.2 kg je Kubikmeter. Er eignet sich somit bestens als Füllgas für Luftballons und Luftschiffe. Zum Tragen von zwei Personen samt Ballon, Gondel und Ausrüstung sind etwa 600 m³ Wasserstoff erforderlich; ein modernes Zeppelinluftschiff benötigt etwa 250000 m³. Nachteilig für die Verwendung des Wasserstoffs als Füllgas ist seine Brennbarkeit (S. 42) und sein großes Diffusionsvermögen (S. 40f.). Daher bevorzugt man jetzt Helium (S. 74f.) als Traggas. — Auch im flüssigen und festen Zustande ist der Wasserstoff erheblich leichter als andere Stoffe. So wiegt der flüssige Wasserstoff beim Siedepunkt 0.0700 g/cm³ und der feste Wasserstoff beim Schmelzpunkt 0.0763 g/cm³.

Kritische Daten. Lange Zeit hindurch hielt man den Wasserstoff — wie auch verschiedene andere Gase — für ein sogenanntes „permanentes Gas“, d. h. ein Gas, das in keinen der beiden anderen Aggregatzustände übergeführt werden könnte. Zu dieser Meinung gelangte man, weil alle Versuche, den Wasserstoff durch Druck zu verflüssigen, fehlschlagen, obwohl man Drucke bis zu mehreren tausend Atmosphären anwandte. Heute weiß man, daß es für jeden Stoff eine Maximaltemperatur gibt, oberhalb deren er auch durch einen noch so hohen Druck nicht verflüssigt werden kann. Diese Temperatur nennt man „kritische Temperatur“. Wir können die Bedeutung dieser Temperatur leicht verstehen, wenn wir uns die Vorgänge beim Erhitzen einer Flüssigkeit näher vergegenwärtigen:

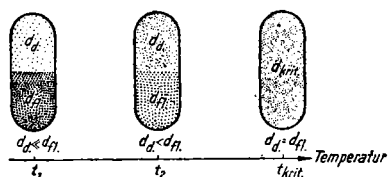


Fig. 19. Kritischer Zustand

In einem geschlossenen Gefäß (Fig. 19) befinde sich eine Flüssigkeit unter ihrem eigenen Dampfdruck (S. 51f.). Bei bestimmter Temperatur t_1 hat die Flüssigkeit eine bestimmte Flüssigkeitsdichte d_{fl} , der Dampf eine bestimmte Dampfdichte d_d ; d_{fl} ist dabei wesentlich größer als d_d . Erhöhen wir die Temperatur auf den Wert t_2 , so verdampft ein Teil der Flüssigkeit, bis der der Temperatur t_2 entsprechende höhere Dampfdruck erreicht ist. Die Dampfdichte d_d wird damit größer. Gleichzeitig nimmt d_{fl} ab, weil sich die Flüssigkeit mit steigender Temperatur ausdehnt. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt d_d weiter zu, d_{fl} weiter ab. Schließlich kommt ein Punkt, bei dem $d_{fl} = d_{il}$ wird. Flüssigkeit und Dampf haben bei dieser Temperatur die gleiche Dichte, so daß kein Unterschied mehr zwischen beiden besteht. Die Temperatur, bei der dies der Fall ist, bezeichnet man als *kritische Temperatur*; die zugehörige Dichte heißt *kritische Dichte*, der zugehörige Druck *kritischer Druck*. Beim Wasserstoff beträgt die kritische Temperatur -239.9°C (33.3° abs.), der kritische Druck 12.8 Atmosphären und die kritische Dichte 0.031 g/cm³. Will man also den Wasserstoff verflüssigen, so muß man eine Temperatur von -239.9° unterschreiten; es genügt dabei ein Druck von 12.8 Atmosphären. — Für den Sauerstoff beträgt die kritische Temperatur -118.8° , der kritische Druck 49.7 Atmosphären und die kritische Dichte 0.430 g/cm³.

Diffusionsvermögen. Unter dem Diffusionsvermögen von Gasen versteht man ihre Fähigkeit, sich — auch durch poröses Material hindurch — in ein anderes Medium hinein auszubreiten. Die Geschwindigkeit dieser Diffusion ist bei gegebenen äußeren Bedingungen der Wurzel aus dem Molekulargewicht des Gases umgekehrt proportional. Daher verhalten sich die Diffusionsgeschwindigkeiten v zweier Gase umgekehrt wie die Wurzeln aus ihren Molekulargewichten M :

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}.$$

Als leichtestes Gas diffundiert dementsprechend der Wasserstoff am schnellsten durch poröse Trennwände — z. B. das Material einer Ballonhülle (S. 40) — hindurch. Ja selbst durch Metalle wie Eisen, Platin oder Palladium diffundiert der Wasserstoff verhältnismäßig leicht (S. 532f.).

Wärmeleitvermögen. Das Wärmeleitvermögen des Wasserstoffs ist verhältnismäßig hoch und etwa siebenmal so groß als das der Luft. Bringt man z. B. in einem mit Stickstoff gefüllten Glaszylinder eine Platinspirale auf elektrischem Wege gerade zum Glühen und verdrängt dann den Stickstoff durch Wasserstoff, so leuchtet die Spirale nicht mehr, weil sie in Wasserstoff weit mehr Wärme durch Leitung verliert als in Stickstoff.

Löslichkeit. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser ist gering. 100 l Wasser lösen bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck 2 l Wasserstoff. In Alkohol ist die Löslichkeit etwas größer. Ein außerordentlich großes Lösungsvermögen für Wasserstoff besitzen dagegen viele Metalle. So kann z. B. schwammförmiges Palladiummetall, welches den Wasserstoff am besten löst, das 850-fache seines eigenen Volumens an Wasserstoff aufnehmen.

Spektrum. Bringt man feste Stoffe durch Erhitzen zum Glühen und zerlegt das hierbei ausgesandte Licht durch ein Prisma, so erhält man ein sogenanntes „*kontinuierliches Spektrum*“, d. h. ein Spektrum, in welchem alle Farben des sichtbaren, sowie ultraroten und ultravioletten Lichts (S. 74) vertreten sind. Anders verhalten sich glühende Gase und Dämpfe. Hier erhält man ein aus einzelnen Linien bestehendes, sogenanntes „*diskontinuierliches Spektrum*“. Und zwar weist jedes Gas ganz charakteristische *Spektrallinien* auf, an denen es — auch bei Gegenwart anderer Stoffe — eindeutig erkannt werden kann („*Spektralanalyse*“).

Der Wasserstoff kann am bequemsten dadurch zum Leuchten gebracht werden, daß man ihn unter vermindertem Druck in eine mit Elektroden versehene Glasröhre („*GEISSLER-Röhre*“, „*PLÜCKER-Röhre*“) bringt und der elektrischen Entladung eines Induktoriums aussetzt (Fig. 20). Er leuchtet dann in einem eigentümlichen Rot auf. Aber nur dem unbewaffneten Auge erscheint dieses Licht als rot. Zerlegt man es durch ein Prisma, so beobachtet man deutlich vier getrennte Linien, die als H_α , H_β , H_γ und H_δ bezeichnet werden und folgende Wellenlängen besitzen:

H_α	6564.66 Å	(rot)
H_β	4862.71 Å	(grünlichblau)
H_γ	4341.71 Å	(violett)
H_δ	4102.91 Å	(violett).

Bei Benutzung geeigneter *Spektrographen* und einer photographischen Platte lassen sich noch weitere, im Ultraviolett liegende Linien sichtbar machen. Man erhält so das in Fig. 21 wiedergegebene *Spektrum*, das man auch als „**BALMER-Serie**“ des Wasserstoffspektrums bezeichnet. Wie man aus dieser BALMER-Serie ersieht, rücken die einzelnen Linien beim Fortschreiten vom langwelligen zum kurzwelligen Licht hin in gesetzmäßiger Weise immer näher zusammen. Mathematisch läßt sich diese Gesetzmäßigkeit durch die Gleichung

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

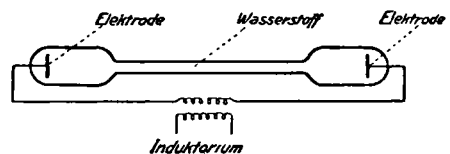


Fig. 20. Anregung von Wasserstoff in der PLÜCKER-Röhre

erfassen, worin λ die Wellenlänge in cm, R_H die sogenannte „**RYDBERGSche Konstante**“ ($= 109677.7$) und n die Reihe der ganzen Zahlen — begonnen mit $n = 3$ — bedeutet¹. Für die obigen vier Linien H_α , H_β , H_γ und H_δ errechnen sich nach dieser Gleichung die Wellenlängen 6564.69, 4862.73, 4341.73 und 4102.93, die sehr genau mit den beobachteten Werten übereinstimmen. Für $n = \infty$ wird $\lambda = 4 : R_H = 3.647 \times 10^{-5}$ cm $= 3647 \text{ \AA}$. Diese Wellenlänge stellt die „**Seriengrenze**“ der **BALMER-Serie** dar. Jenseits der Seriengrenze ist das Spektrum kontinuierlich.

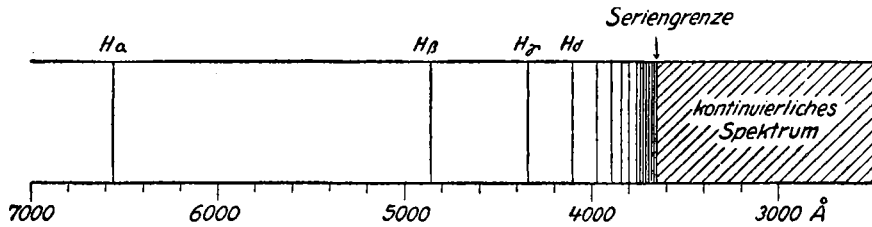


Fig. 21. BALMER-Spektrum des Wasserstoffs

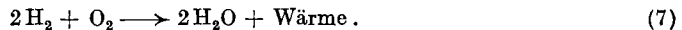
Außer der **BALMER-Serie** weist der Wasserstoff noch mehrere andere Serienspektren auf: die im ultravioletten Gebiet liegende **LYMAN-Serie** und drei im Ultraroten gelegene Serienspektren, die als **PASCHEN-Serie**, **BRACKETT-Serie** und **PFUND-Serie** bezeichnet werden. Sie lassen sich durch analoge Formeln mit der gleichen Konstanten R_H darstellen:

LYMAN-Serie	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 2, 3, 4, 5 \dots$
PASCHEN-Serie	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 4, 5, 6 \dots$
BRACKETT-Serie	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 5, 6 \dots$
PFUND-Serie	$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 6 \dots$

Die Deutung dieser Gesetzmäßigkeit werden wir später (S. 137ff.) kennenlernen.

d. Chemische Eigenschaften

Die charakteristischste chemische Eigenschaft des Wasserstoffs ist seine Brennbarkeit. Entzündet man Wasserstoff an der Luft, so verbrennt er mit fahler, bläulicher, heißer Flamme zu Wasser:



Bei Zimmertemperatur erfolgt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser mit unmeßbar geringer Geschwindigkeit. Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff im Volumenverhältnis 2:1 kann man z. B. tage- und monatelang aufbewahren, ohne daß es zu einer merklichen Umsetzung kommt. Daß aber auch bei dieser niedrigen Temperatur die Neigung zur Wasserbildung besteht, ersieht man daraus, daß bei Zugabe eines Katalysators (S. 35) die Reaktion stattfindet. Läßt man ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch beispielsweise in Berührung mit zimmertemperatur im kurzer Zeit — oft unter Explosion — quantitative Bildung von Wasser. Der deutsche Chemiker JOHANN WOLFGANG DÖBEREINER (1780—1849) bediente sich schon im Jahre 1823 dieser katalytischen Wirkung des Platins zur Herstellung

¹ Bei $n = 1$ würde man einen negativen, bei $n = 2$ einen unendlich großen Wert für λ erhalten. In diesen Fällen hätte also die Gleichung keinen physikalischen Sinn.

eines Feuerzeugs („*DÖBEREINERS Feuerzeug*“). Bei diesem Feuerzeug wurde aus Zink und Säure Wasserstoff entwickelt (S. 39), der durch eine Düse gegen feinverteiltes Platin strömte. Die bei der so katalysierten Wasserbildung freiwerdende Wärme brachte das Platin zum Glühen, so daß sich der ausströmende Wasserstoff entzündete.

Bei erhöhter Temperatur erfolgt die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff auch ohne Gegenwart eines Katalysators mit meßbarer Geschwindigkeit (vgl. S. 110f.). Erhitzt man z. B. ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch an einer Stelle durch Berühren mit einer Flamme auf etwa 600°, so kommt die Reaktion in Gang. Durch die hierbei freiwerdende Wärme werden die Nachbarpartien der erhitzten Stelle zur Umsetzung angeregt. Die so weitergeführte Reaktion erzeugt ihrerseits Wärme usw., so daß sich die Umsetzung schließlich von der erhitzten Stelle ausgehend unter starker Temperatursteigerung explosionsartig durch das ganze Gemisch hindurch fortsetzt („*Knallgasexplosion*“). Der dabei zu beobachtende laute Knall kommt dadurch zustande, daß der gebildete Wasserdampf infolge der momentan entwickelten Reaktionswärme plötzlich ein viel größeres Volumen erlangt, als es das ursprüngliche Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch einnahm, so daß die Luft mit großer Gewalt weggestoßen wird.

Wegen der Gefährlichkeit der Knallgasexplosion muß man sich beim Arbeiten mit Wasserstoff stets durch eine „*Knallgasprobe*“ davon überzeugen, daß die verwendete Apparatur und das Wasserstoffgas luftfrei sind. Zu diesem Zwecke fängt man nach längerem Durchleiten von Wasserstoff etwas Gas in einem Reagensglas auf und bringt die Mündung des Glases an eine Flamme. Ist der Wasserstoff frei von Luft, so brennt er ruhig oder mit nur ganz schwachem Verpuffen ab. Erfolgt die Verbrennung dagegen mit pfeifendem Geräusch, so ist noch Knallgas vorhanden.

Mischt man dem Wasserstoff erst im Momente des Entzündens den zur Verbrennung notwendigen Sauerstoff bei, so wird naturgemäß eine Explosion vermieden, da sich dann die Verbrennung wegen des Fehlens eines zündfähigen Gasgemisches nicht ausbreiten kann. Man bedient sich dieser Art der gefahrlosen Wasserstoffverbrennung zur Erzeugung hoher Temperaturen im „*Knallgasgebläse*“. Bei diesem Gebläse werden die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff mittels eines sogenannten „*DANIELLSchen Hahns*“ (Fig. 22) getrennt voneinander einer gemeinsamen Austrittsöffnung zugeführt, an der das entströmende Gasgemisch entzündet wird. Die Temperatur der Knallgasflamme kann bis zu 2700° C betragen, so daß sich in dieser Flamme hochschmelzende Stoffe wie Platin Pt (Smp. 1774°), Aluminiumoxyd Al_2O_3 (Smp. 2050°), Quarz SiO_2 (Smp. 1550°) leicht schmelzen lassen.

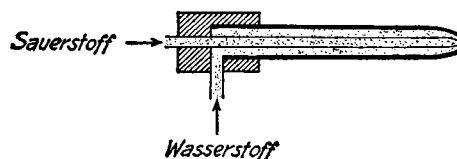


Fig. 22. DANIELLScher Hahn

Technisch wird das Knallgasgebläse in großem Umfang zum „*autogenen Schweißen und Schneiden*“ von Metallen angewendet.

Die Bezeichnung „*autogene*“ *Schweißung* rührt daher, daß bei dieser Art der Schweißung zum Unterschied von der Nietung oder Lötung eine Schweißnaht aus dem Metall selbst erzeugt wird¹. Zur Vermeidung einer Oxydation der Schweißstelle verwendet man einen Überschuß an Wasserstoff (4 bis 5 Vol. H_2 auf 1 Vol. O_2); die Temperatur der so erzeugten Flamme beträgt 2000°. Höhere Temperaturen erreicht man bei der Acetylen-Sauerstoff-Schweißung ($\text{C}_2\text{H}_2 + 2.5 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Wärme}$), der verbreitetsten Art der autogenen Schweißung, bei der man auf 3 Teile Acetylen 4 Teile Sauerstoff anwendet (vgl. II, S. 129). Zur Schweißung dienen in beiden Fällen „*Schweißbrenner*“ oder „*Schweißpistolen*“, die nach Art des DANIELLSchen Hahnes (Fig. 22) konstruiert sind und denen die Gase aus Stahlflaschen durch Druckschläuche zugeführt werden. Autogen schweißen lassen sich z. B. Eisen, Kupfer, Messing, Bronze, Nickel und Aluminium.

¹ autos (αὐτός) = selbst; gennan (γεννᾶν) = erzeugen.