SAMMLUNG GÖSCHEN BAND 37

ANORGANISCHE CHEMIE

Von

DR. WILHELM KLEMM

o. Professor an der Universität Münster

Siebente Auflage

Mit 18 Abbildungen

Walter de Gruyter & Co.

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

Berlin 1952

Alle Rechte, insbesondere das Übersetzungsrecht
von der Verlagshandlung vorbehalten.

Archiv-Nr. 110037
Satz von Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35
Druck von Thormann & Goetsch, Berlin SW 61, Blücherstraße 22

Inhalt.

		Seite
I.	Einleitung	5
II.	Qualitatives über die Zusammensetzung des Wassers	10
III.	Gasgesetze	16
IV.	Quantitatives über die Zusammensetzung des Wassers	18
V.	Wasserstoff und Sauerstoff	25
VI.	Ozon und Wasserstoffperoxyd	29
VII.	Die Zusammensetzung der Luft	30
VIII.	Aggregatzustände; die Verflüssigung von Gasen	34
IX.	Atom- und Molekulargewicht. Anhang: Das absolute Gewicht der Atome	38
X.	Wertigkeit	43
XI.	Wärmetönung und Affinität	46
XII.	Chlor und Chlorwasserstoff	48
XIII.	Säuren, Basen, Salze. Vorbemerkung: Zusammenstellung der Elementsymbole	50
XIV.	Theorie der elektrolytischen Dissoziation	54
XV.	Die Ionen-Bindung	61
XVI.	Sauerstoffverbindungen des Chlors	66
XVII.	Brom, Jod und Fluor; Übersicht über die Halogene	70
XVIII.	Schwefel	74
XIX.	Selen und Tellur; Übersicht über die Chalkogene	83
XX.	Abhängigkeit der Gleichgewichte von äußeren Bedingungen	84
XXI.	Das Perioden-System der Elemente	93
XXII.	Stickstoffgruppe	96
XXIII.	Kohlenstoff	107
XXIV.	Silicium und Bor. Anhang: Kolloide Lösungen	118
XXV.	Der Aufbau der Atome; Bindungsarten	122
XXVI.	Alkalimetalle	129
XXVII.	Erdalkali- und Erdmetalle	137
XXVIII.	Elemente der Gruppen Ib bis IVb	146
XXIX.	Elektrochemie	153
XXX.	Die Übergangselemente	158
XXXI.	Tensions- und thermische Analyse	162
XXXII.	Technisches Eisen	171
	Autoren-Register	177
	Sachregister	177

Lehrbücher der Anorganischen Chemie.

Als Lehrbücher seien genannt:

H. Remy, Lehrbuch der Anorg. Chemie. 5. Aufl. Leipzig 1949/50 (2 Bände).
U. Hofmann u. W. Rüdorff, Anorg. Chemie. 14. Aufl. Braunschweig 1951.
W. Ostwald, Grundlinien der Anorg. Chemie. 5. Aufl. Dresden 1922.

Werke geringeren Umfangs:

H. Remy, Grundriß der anorganischen Chemie, 2. Aufl. Leipzig 1947.
W. Hückel, Anorganische Chemie. 4. Aufl. Leipzig 1950
A. F. Holleman-E. Wiberg, Lehrbuch d. Anorg. Chemie. 26./27. Aufl. Berlin 1951.
A. Smith-J. D'Ans, Einf. i. d. allgem. u. anorg. Chemie. 12. Aufl. Karlsruhe 1948.
I. Remsen-H. Reihlen, Einleitung in das Studium der Chemie. 15. Aufl. Dresden und Leipzig 1950.
N. Bjerrum-L. Ebert, Kurzes Lehrbuch d. Anorg. Chemie. Berlin 1933.
G. Jander u. H. Spandau, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. 4. Aufl. Berlin 1949.
G. Schwarzenbach, Allgemeine und Anorganische Chemie 4. Aufl. Stuttgart 1951.
R. Klement, Allgemeine und Anorganische Chemie, Stuttgart 1949.
J. Meyer, Einführung in die Chemie für Studierende technischer Berufe. 4. Aufl. Stuttgart 1948.
W. A. Roth, Grundzüge der Chemie f. Ingenieure. 2. Aufl. Braunschweig 1928.

Aus der Sammlung Göschen seien angeführt:

Nr. 211 u. 212. A. Benrath, Die Nichtmetalle u. ihre Verbindungen. 1922.
Nr. 981. L. Dede, Komplexchemie. 1928.
Nr. 1057. W. A. Roth, Thermochemie. 2. Aufl. 1947.

I. Einleitung

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

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

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

Homogene und heterogene Systeme. Weiter fällt sofort auf, daß viele Stoffe durch ihre ganze Masse aus einheitlichem Material aufgebaut sind. Man kann bei ihnen weder mit dem Auge noch mit dem Mikroskop äußere Verschiedenheiten erkennen. Solche Stoffe nennt man gleichteilig oder homogen. Beispiele hierfür sind Wasser, Glas, Messing usw. Im Gegensatz zu den homogenen Körpern stehen die inhomogenen oder heterogenen, die ungleichmäßig aufgebaut sind und auf mechanischem Wege getrennt werden können. So ist mit Sand versetztes Wasser ein heterogenes System; wir können hier die Bestandteile durch Abgießen der Flüssigkeit leicht trennen. Andere Beispiele für heterogene Stoffe sind Granit oder mit Eisstückchen versetztes Wasser. Das letzte Beispiel zeigt, daß der Begriff heterogen nicht notwendig besagt, daß stofflich Verschiedenes vorliegen muß; denn die Bestandteile sind ja hier flüssiges und festes Wasser. Ebenso falsch wäre es aber auch, anzunehmen, daß ein homogener Körper stofflich immer nur aus einem Bestandteil bestände. Z. B. ist Zuckerwasser homogen, obwohl es aus mehreren Stoffen (Zucker und Wasser) hergestellt ist.

Trennung von heterogenen Gemischen. Liegt ein heterogenes System vor, so ist ein erster Schritt zur Zerlegung meist leicht. So kann man Systeme aus einer Flüssigkeit und einem festen Stoff durch Abgießen (Dekantieren)

oder meist besser durch Filtrieren trennen. Schwieriger ist die Trennung von Gemischen fester Stoffe, z. B. das „Aufbereiten" von Erzen.

Eine Trennung durch Auslesen ist meist praktisch nicht durchführbar; infolgedessen verwendet man in der Regel andere Methoden. Z. B. kann man Unterschiede des spezifischen Gewichtes ausnutzen (Schlämmen, Trennung von Spreu und Weizen durch den Wind, Zentrifugieren usw.). Ferner kann man die verschiedene Benetzbarkeit heranziehen. Als ein technisch in der Neuzeit wichtig gewordenes Verfahren sei hier das Schaumschwimm-Verfahren („Schwimm-Aufbereitung", „Flotation") genannt, bei dem sich die schlecht benetzbaren Bestandteile eines zerkleinerten Erzgemisches im künstlich erzeugten Schaum ansammeln, während die gut benetzbaren am Boden zurückbleiben. Besonders wichtig sind Unterschiede der Löslichkeit. Will man z. B. mit Gestein verunreinigtes Salz von diesem trennen, so kann man es mit Wasser herauslösen. Diese Methode wird in sehr großem Umfange angewendet.

Trennung homogener Gemische; der Begriff des reinen Stoffes. Mit solchen grob-mechanischen Trennungen ist meist noch nicht viel gewonnen. Der nächste Schritt ist der, zu einem „reinen Stoff" zu gelangen. Was man darunter versteht, sei am Beispiel des Wassers beschrieben. Daß dieses je nach seiner Herkunft verschieden ist, ist allgemein bekannt. So unterscheidet man ja Regen-, Leitungs-, Meerwasser, ferner hartes und weiches Wasser usw. Die Unterschiede sind darin begründet, daß die verschiedenen Wasserarten verschiedene Mengen und verschiedene Arten fremder Stoffe gelöst enthalten, also vom Standpunkte des Chemikers aus[1]) in verschiedener Weise verunreinigt sind. Man erkennt das Vorliegen eines chemisch unreinen Stoffes unter anderem beim Erstarren und Sieden. Bei einem reinen Stoff erfolgt das Erstarren der gesamten Flüssigkeit bei genau der gleichen Temperatur. Beim Leitungswasser ist dies jedoch nicht der Fall; messen wir mit einem genügend

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

empfindlichen Thermometer unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln, so stellen wir fest, daß das Erstarren etwas unter 0° Cels. beginnt und daß beim Fortschreiten des Festwerdens die Temperatur dauernd etwas absinkt. (Näheres vgl. Kapitel XXXI.) Ähnlich ist es beim Verdampfen; das Sieden beginnt bei 760 mm Quecksilberdruck ganz dicht über 100°, und die Siedetemperatur steigt während des Verdampfens dauernd etwas an.

Es ist beim Wasser leicht, zu einem für die meisten Zwecke hinreichend reinen Präparat zu kommen; man braucht das Wasser nur zu destillieren[1]), d. h. es zu verdampfen und das Verdampfte wieder zu verdichten (kondensieren); es bleiben dann die gelösten Fremdstoffe zurück, und man erhält im Kondensat ein praktisch reines „destilliertes" Wasser.

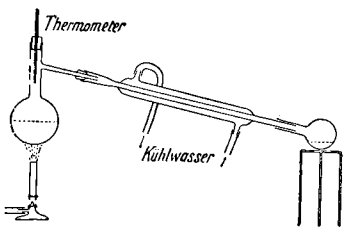

Abb. 1. Destillation.

Solche Destillationen pflegt man in einer der Abb. 1 entsprechenden Anordnung durchzuführen. Besonders hingewiesen sei auf den Kühler nach Liebig[2]). Das wesentliche hierbei ist die Verwendung des bei wissenschaftlichen und technischen Apparaturen immer wieder benutzten „Gegenstromprinzips". Das Kühlwasser wird so geleitet, daß es beim Eintritt in die Apparatur zur endgültigen Kühlung der vorher schon weitgehend abgekühlten Teile des Destillates dient. Während des Durchströmens durch den Kühler erwärmt sich dann zwar das Kühlwasser etwas, das ist aber unwesentlich, denn zur Kondensation des ersten heißen Dampfes genügt auch etwas wärmeres Wasser.

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

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

Das durch genügend vorsichtige Destillation erhaltene Wasser zeigt die Eigenschaften eines reinen Stoffes: der Erstarrungspunkt ist konstant, d. h. unabhängig davon, wieviel bereits erstarrt ist; er beträgt 0,000° Cels. Auch die Siedetemperatur ist unabhängig von der verdampften Menge, sie beträgt bei 760 mm Quecksilberdruck 100,000° Cels.[1]). Daß wirklich reines Wasser vorliegt, zeigt sich unter anderem darin, daß beliebig oft wiederholtes Destillieren immer wieder zu einem Kondensat mit völlig gleichen Eigenschaften führt, auch wenn man die empfindlichsten Untersuchungsmethoden anwendet. Dabei ist es gleichgültig, ob man von See-, Leitungs- oder Regenwasser ausgeht.

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

Reines Wasser kann man auch dadurch gewinnen, daß man gewöhnliches Leitungswasser teilweise erstarren (kristallisieren) läßt und dann Eis und nicht erstarrte Flüssigkeit trennt. Das durch Schmelzen dieses Eises hergestellte Wasser zeigt auch bei empfindlichen Prüfungen keinen Unterschied gegenüber dem durch Destillation gereinigten. Zur Prüfung, ob wirklich ein reiner Stoff vorliegt, muß man in jedem einzelnen Falle verschiedene Reinigungsmethoden anwenden; erst wenn alle Methoden zu dem gleichen Endprodukt führen, kann man sicher sein, daß ein reiner Stoff vorliegt.

Meist geht man bei der Kristallisation im Gegensatz zu dem eben genannten Beispiel so vor, daß man ein Lösungsmittel be-

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

nutzt. So löst sich z. B. Kalisalpeter in heißem Wasser viel besser als in kaltem. Sättigt man also heißes Wasser mit Kalisalpeter, so scheidet sich dieser zum größten Teile beim Abkühlen in fester Form wieder aus; nur wenig bleibt in der kalten Lösung, der sogenannten „Mutterlauge". Der so umkristallisierte Stoff enthält in der Regel weniger Verunreinigungen als vorher.

II. Qualitatives über die Zusammensetzung des Wassers.

Zerlegung durch elektrische Energie (Elektrolyse). Wenn so ein reiner Stoff, hier also reines Wasser, gewonnen ist, fragen wir, ob er sich in stofflich einfachere Bestandteile zerlegen läßt. Es ist ohne weiteres klar, daß eine solche Zerlegung in der Regel eine Energie-Zufuhr erfordert; denn wären diese Bestandteile nicht durch starke Kräfte verbunden, die erst überwunden werden müssen, so würde ja von selbst Zerfall eintreten[1]). In besonders durchsichtiger Form kann diese Energiezufuhr auf elektrischem Wege erfolgen. Legt man bei dem in Abb. 2 dargestellten Apparat bei A eine positive, bei B eine negative Spannung an, so zersetzt sich das Wasser[2]) und es bilden sich an den Elektroden Gase, die sich bei C und D ansammeln; und zwar bildet sich bei D doppelt soviel wie bei C. Es sind also hier durch Zufuhr von Energie aus dem flüssigen Wasser zwei neue, gasförmige Bestandteile entstanden, das Wasser ist zerlegt worden. Beide Gase sind farblos, aber stofflich verschieden. Das bei C auf-

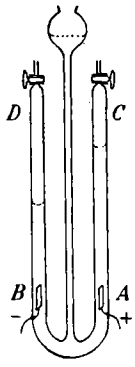

Abb. 2. Wasserzersetzung

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

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

gefangene bringt einen glühenden Span zum Aufflammen, brennt aber selbst nicht; das andere Gas dagegen ist brennbar, unterhält aber die Verbrennung nicht. Dieses zweite Gas nennt man, da es einen Bestandteil des Wassers bildet, Wasserstoff, während das erstere aus Gründen, die wir erst S. 51 besprechen werden, Sauerstoff genannt wird. Der beschriebene Versuch liefert uns also die Gleichung:

Wasser + Energiezufuhr = Wasserstoff + Sauerstoff. (1)

Der Elementbegriff. Es entsteht die Frage, ob Wasserstoff und Sauerstoff noch weiter zerlegbar sind. Alle Versuche hierzu sind mißlungen, so daß man heute mit großer Sicherheit sagen kann, daß diese Zerlegung nicht möglich ist[1]). Derartige nicht mehr zerlegbare Bestandteile der Materie, aus denen sich die ungeheure Zahl aller anderen Stoffe aufbauen läßt, bezeichnet man nach Robert Boyle[2]) als Elemente.

Nicht immer hat der Elementbegriff diese Bedeutung gehabt. Die griechischen Philosophen verstanden vielmehr unter Elementen Erde, Wasser, Luft und Feuer, also im wesentlichen unsere Aggregatzustände fest, flüssig, gasförmig. Es handelte sich also mehr um einen Eigenschafts- als um einen Stoffbegriff. Dementsprechend schrieb man den Gewichtsverhältnissen keine wesentliche Bedeutung zu. Es hat einer Entwickelung von fast zwei Jahrtausenden bedurft, bis sich der alte Elementbegriff in den heutigen gewandelt hat.

Die Zahl der Elemente, die man bisher kennt, beträgt etwa 90 (vgl. dazu die Tabelle 1 Kap. XIII). Man kann mit großer Sicherheit sagen, daß man alle beständigen[3]) Elemente aufgefunden hat.

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

Wasserstoff + Sauerstoff = Wasser + Energieabgabe? (2)

Beim Mischen der beiden Gase ereignet sich nichts, wohl aber,

[1]) Allerdings ist noch eine Aufteilung in die Urbestandteile der Materie, Elektronen usw. möglich; vgl. dazu Kapitel XXV. Vgl. ferner das in diesem Kapitel über „Isotope" Angeführte.
[2]) Dieser hervorragende englische Naturforscher lebte von 1626 bis 1691.
[3]) Vgl. dazu Kapitel XXV.

wenn wir dieses Gemisch lokal erwärmen oder einen elektrischen Funken durchschlagen lassen. Man beobachtet dann als Folge der chemischen Vereinigung der beiden Gase zu Wasserdampf eine Explosion mit äußerst scharfem Knall. War das Gemisch in einem Glaskölbchen aufbewahrt, so wird dieses zersprengt. Man bezeichnet daher Gemische von Wasserstoff mit Sauerstoff oder Luft (Luft enthält 21% Sauerstoff, vgl. Kap. V) als Knallgas.

Gefahrlos läßt sich die Vereinigung der beiden Gase in einem Gebläsebrenner durchführen (Abb. 3). Die Gase kommen hier erst an der Mündung miteinander in Berührung, so daß die chemische Umsetzung nur an dieser Stelle erfolgen kann. Mit einer solchen Knallgasflamme werden Temperaturen von mehr als 2000° erzeugt, so daß man Porzellan, Platin, Bergkristall usw. schmelzen kann. Die gemäß Gleichung (1) in das System hineingeschickte elektrische Energie tritt also bei der Vereinigung der Gase als Wärmeenergie wieder in Erscheinung, aber — und das ist für die Ausnutzung durch den Menschen das Entscheidende — in der Form, zu der Zeit und an der Stelle, wie es für bestimmte Verwendungszwecke gebraucht wird.

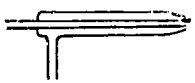

Abb. 3.
Gebläsebrenner.

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

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

zum Wasser ist vielmehr etwas ganz Tiefgreifendes erfolgt, es hat sich eine chemische Verbindung gebildet.

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

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

Zersetzung des Wassers bei hohen Temperaturen. Es fragt sich nun, ob bei chemischen Reaktionen immer vollständige Umsetzung erfolgt, oder ob es auch Fälle gibt, bei denen die Reaktion aufhört, nachdem ein gewisser Teil umgesetzt ist. Beim Wasser ist ja die Umsetzung, soweit wir erkennen können, hundertprozentig; denn wenn

wir Wasserstoff und Sauerstoff in genau dem richtigen Verhältnis mischen, so ist nach der Reaktion keines der beiden Gase mehr irgendwie nachzuweisen. Das gilt aber nur für nicht allzu hohe Temperaturen; bei sehr hohen Temperaturen ändert sich das Bild. Die Umsetzung ist dann nicht mehr hundertprozentig; es bleibt ein — wenn auch kleiner — Bruchteil Wasserstoff und Sauerstoff unverbunden. Umgekehrt zerfällt (dissoziiert) Wasserdampf bei diesen Temperaturen teilweise in seine Bestandteile.

Man kann nun mit Methoden, die hier nicht näher beschrieben werden können, diesen Zerfall des Wasserdampfes zahlenmäßig bestimmen. Dabei ergibt sich zunächst, daß er selbst bei sehr hohen Temperaturen gering ist; bei 2000° und 1 Atm. Druck beträgt der Bruchteil des Zerfallenen, der „Dissoziationsgrad", rund 2%. Ferner findet man, daß zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter Dissoziationsgrad gehört. Mit fallender Temperatur wird der Zerfall zwar geringer; er läßt sich aber auch bei 1000° noch deutlich nachweisen. Auch bei Zimmertemperatur muß daher eine gewisse Dissoziation stattfinden, nur ist sie offenbar so gering, daß wir sie mit unseren Methoden nicht mehr nachweisen können.

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

von Wasser ausgeht; in beiden Fällen kommt man zu demselben Gleichgewicht.

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

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

Nun wird zwar beim Anzünden mit einem Streichholz oder beim Durchschlagen eines Funkens nur eine kleine Stelle des Knallgasgemisches erhitzt; aber wenn so erst einmal die Umsetzung eingeleitet ist, dann entwickelt sie selbst gemäß Gleichung (2) Wärme, die die benachbarten Gasteile zur Reaktion bringt, und zwar schneller, als diese durch Wärmeleitung aus dem System abgeführt werden kann. Dies bedingt das explosionsartige Übergreifen der einmal eingeleiteten Umsetzung auf das ganze Gemisch[1]).

Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Katalysatoren. Es gibt aber noch einen anderen Weg,

[1]) Vgl. dazu aber Anm. [1]) S. 25.

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

Platin wirkt nicht nur hier, sondern auch bei vielen anderen Reaktionen beschleunigend; es ist also ein ganz allgemeiner Katalysator. Es gibt aber auch Stoffe, die nur auf ganz bestimmte Reaktionen katalytisch wirken, andere dagegen unbeeinflußt lassen. Gerade die Entwicklung derartiger „spezifischer" Katalysatoren ist für die neuere chemische Technik von größter Bedeutung geworden.

III. Gasgesetze.

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

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

1. Ist die Temperatur konstant, Volumen und Druck veränderlich, so gilt die Gleichung (1): $v_1 \cdot p_1 = v_2 \cdot p_2 = v_3 \cdot p_3 = \text{konst.}$ Dieses Gesetz, das von Boyle (vgl. S. 11) und unabhängig davon von Mariotte gefunden wurde, besagt also, daß Druck und Volumen einander umgekehrt proportional sind.

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

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

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

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

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

Absolute Temperatur. Die Gleichungen (2) und (3) bekommen eine bequemere Form, wenn man eine neue Temperaturskala einführt, die durch folgende Gleichung definiert ist: $T = 273 + t$. Die beiden Gleichungen nehmen dann folgende Form an:

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

Diese Einführung von T hat aber nicht nur formale Bedeutung, indem nach den Gesetzen für ideale Gase bei $T = 0^0$ — oder was dasselbe ist, bei $t = -273^0$ — sowohl das Volumen wie auch der Druck Null wird[1]). Es ist nämlich überhaupt unmöglich, eine tiefere Temperatur zu erreichen. Man bezeichnet daher — 273°[2]) als den absoluten Nullpunkt und die in der T-Skala angegebenen Temperaturen als „absolute Temperaturen".

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

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

[2]) Genauer — 273,2°.

ein und schreiben, wie oben angegeben, statt v_{t_1, t_2} einfach v_2, so erhalten wir $p_1 \cdot v_1 = p_2 \cdot v_2 \cdot T_1/T_2$. Das entspricht der obigen Gleichung.

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

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

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

IV. Quantitatives über die Zusammensetzung des Wassers.

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse. Durch zahlreiche, z. T. mit außerordentlicher Sorgfalt durchgeführte Untersuchungen hat sich gezeigt, daß sich bei chemischen Umsetzungen die Masse nicht ändert, d. h. daß das Gewicht der Reaktionsprodukte gleich dem der Ausgangsstoffe ist. Dieses zuerst von dem Franzosen Lavoisier[1]) in seiner vollen Bedeutung erkannte Gesetz von der Erhaltung der Materie ist eines der wichtigsten Naturgesetze. Es ist ferner die Grundlage für alle Bemühungen, die Zusammensetzung irgendeines Stoffes nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu ermitteln. Es kommt dabei immer darauf hinaus, einmal die Ausgangsstoffe, zum anderen die Reaktionsprodukte zu wägen. Die „analytischen Waagen", empfindliche Instrumente, die bei einer Maximalbelastung von 100 g noch $^1/_{10000}$ g (= $^1/_{10}$ Milligramm) zu bestimmen ge-

[1]) Antoine Laurent Lavoisier lebte von 1743 bis 1794.

statten, gehören daher zum täglichen Handwerkszeug des Chemikers. Die „Mikrowaagen" besitzen sogar eine Empfindlichkeit von $1\gamma = {}^1/_{1000}$ Milligramm.

Die quantitative Zusammensetzung des Wassers. Nach diesen allgemeinen Betrachtungen wollen wir uns nun wieder unserer besonderen Frage, der Zusammensetzung des Wassers, zuwenden. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Masse ist das Gewicht der bei der Elektrolyse entstandenen Gase gleich dem des zersetzten Wassers. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0^0 und 760 mm 0,0899 g, 1 Liter Sauerstoff 1,429 g. Da nun bei der Zersetzung von Wasser 2 Raumteile Wasserstoff auf 1 Raumteil Sauerstoff entstehen, so verhält sich im Wasser der gewichtsmäßige Anteil von Wasserstoff zu Sauerstoff wie $2 \cdot 0{,}0899$ zu 1,429, also wie 1 : 7,95. Wasser enthält demnach 11,2 Gewichtsprozente Wasserstoff und $88{,}8\,\%$ Sauerstoff.

Das Gesetz der konstanten Proportionen. Wenn wir Wasser beliebiger Herstellung untersuchen, so finden wir immer den gleichen Prozentgehalt an Wasserstoff und Sauerstoff; reines Wasser hat also stets qualitativ und quantitativ die gleiche Zusammensetzung. Was hier für Wasser gezeigt ist, gilt für außerordentlich viele[1]) chemische Verbindungen, gleichgültig, ob es sich um feste, flüssige oder gasförmige Stoffe handelt: der prozentische Anteil an den einzelnen Bestandteilen ist unabhängig von der Herkunft und der Herstellung. Dies ist das Gesetz der konstanten Proportionen.

Das Gesetz der multiplen Proportionen. Es ist aber auch möglich, daß zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander eingehen. So werden wir später eine zweite

[1]) Jedoch nicht für alle Verbindungen; vgl. dazu S. 162 über Eisensulfid sowie besonders S. 170 über Legierungen. Die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen, oft auch als „chemische Grundgesetze" bezeichnet, sind nur „Grenzgesetze". Sie gelten jedoch für so viele Verbindungsklassestreng, daß sie auch heute noch eine ausgezeichnete Grundlage für eine Einführung in die Chemie darstellen.

ebenfalls aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Verbindung kennenlernen, das Wasserstoffperoxyd. Untersuchen wir dessen Zusammensetzung, so ergibt sich, daß in ihr mit 1 g Wasserstoff 15,9 g Sauerstoff verbunden sind, während das Verhältnis beim Wasser 1 : 7,95 ist. 15,9 ist aber gerade 2 × 7,95. Wir erhalten hieraus und aus ähnlichen Beispielen das erstmalig 1804 von Dalton[1]) ausgesprochene, endgültig von Berzelius[2]) bewiesene Gesetz der multiplen Proportionen: Wenn zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander eingehen, so stehen die Mengen des einen Elementes, die sich mit einer bestimmten Gewichtsmenge des anderen verbinden, zueinander im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen.

Das Volumgesetz von Gay-Lussac und A. v. Humboldt. Ähnliche Beziehungen, wie sie allgemein für die Gewichtsverhältnisse bestehen, gelten im Sonderfalle der Gasreaktionen auch für die Volumina. Auch hier ist das Verhältnis zwischen den Räumen zweier Gase, die bei einer bestimmten Umsetzung entstehen — also in unserem Beispiel von Wasserstoff und Sauerstoff —, von Versuch zu Versuch das gleiche. Ja, die Dinge liegen hier sogar viel einfacher als bei den Gewichtsmengen; denn das Verhältnis der beiden Gasvolumina zueinander ist 2 : 1, also besonders einfach und durch kleine ganze Zahlen ausdrückbar.

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

[1]) John Dalton (1766—1844) ist der Begründer der Atomtheorie; vgl. S. 21.

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