

Verbindungen der Elemente untereinander.

25. Die Verbindungen, die die Elemente untereinander eingehen, sind im allgemeinen wenig komplex, die meisten entstehen durch die Vereinigung von zwei oder drei einfachen Körpern; diejenigen, die mehr als vier Elemente enthalten, sind selten. Das Bestreben der Elemente, sich miteinander zu vereinigen, ist um so ausgeprägter, je unähnlicher ihre Eigenschaften sind.

Die beständigsten Verbindungen werden also diejenigen sein, die aus den unähnlichsten Elementen bestehen, also aus Elementen mit deutlich ausgeprägtem metalloiden Charakter und aus solchen mit deutlich metallischem. Bei der Bildung solcher Verbindungen wird auch die meiste Energie frei, folgerichtig erfordern sie auch für ihre Zerlegung die größte Energiezufuhr.

26. Neben den physikalischen Methoden, die wir kennen lernten, um den Bestandteilen einer Verbindung die Energie zuzuführen, die sie bei ihrer Vereinigung eingebüßt haben, sind wir auch mit einem anderen Verfahren bereits vertraut geworden, das uns gestattet, ein Element aus seinen Verbindungen abzuscheiden.

Taucht man einen Eisenstreifen in die Lösung einer Kupferverbindung, so wird das Kupfer frei (vgl. 10). Läßt man die Umsetzung zu Ende gelangen, so läßt sich durch geeignete analytische Methoden feststellen, daß alles Kupfer sich abscheidet und in seiner Verbindung durch Eisen ersetzt wird. Wir können das durch folgende Formel wiedergeben:

Verbindung von Kupfer und einem Metalloid $M + \text{Eisen} = \text{Verbindung von Eisen mit } M + \text{Kupfer}$.

Ebenso zersetzt Zink das Wasser; es entsteht Wasserstoff und Zinkoxyd.

Derartige Reaktionen nennt man Substitution oder Ersetzung. Das Eisen verdrängt das Kupfer aus seinen Verbindungen mit den Metalloiden und tritt an seine Stelle.

Oben wurde bereits erwähnt, daß die Elemente sich um so leichter verbinden, je unähnlicher sie sind. Wenn also ein Metall ein anderes aus seinen Verbindungen mit den Metalloiden verdrängt, spricht man davon, daß es weniger metalloidgeähnlich sei, oder, was auf dasselbe herauskommt, daß seine metallischen Eigenschaften deutlicher ausgeprägt seien als die des verdrängten Metalles. Das Zink ist metallischer als der Wasserstoff, Eisen metallischer als Kupfer. Ebenso können die Metalloide einander aus ihren Verbindungen mit den Metallen verdrängen. So vertreibt Chlor das Jod; es ist also ein stärkeres Metalloid als dieses.

Man hat den Versuch gemacht, alle Elemente in eine Reihe einzureihen, in der jedes Element metallischer ist als das nachfolgende und weniger metallisch als das, auf das es folgt.

Diese Anordnung ist nicht streng durchführbar, denn dasselbe Element kann sich beispielsweise metallischer als ein anderes gewissen Metalloiden gegenüber verhalten, weniger metallisch hingegen bei anderen. So verdrängt der Kohlenstoff das Eisen aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff, wird aber durch dieses aus seiner Verbindung mit Chlor verdrängt.

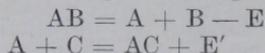
Später werden wir noch einen ebenso wichtigen Grund kennen lernen, der eine derartige Aufstellung unmöglich macht.

Allerdings können wir die beiden Elemente anführen, die an den Endpunkten stehen; es sind dies Fluor und Caesium. Bei jenem ist der Metalloidcharakter am schärfsten ausgeprägt, bei diesem der metallische.

27. Bei dem Vorgang der Ersetzung des Kupfers durch Eisen findet Wärmeentwicklung statt (vgl. 16), ebenso wenn Chlor das Jod ersetzt, Zink den Wasserstoff. Man kann nun die Frage aufwerfen, ob dies immer stattfindet, ob es sich hier um ein allgemeingültiges Gesetz handelt.

Wenn wir auf eine Verbindung AB ein Element C einwirken lassen, das an die Stelle von B tritt, so wird Energieverbrauch stattfinden, um AB zu zerlegen, Energieentwicklung bei der Bildung von AC.

Die beiden aufeinander folgenden Vorgänge kann man so darstellen:



Die Energiemenge, die etwa in Form von Wärme frei wird, ist also $E' - E = Q$ und je nachdem $E' - E \geq 0$, wird die bei der Umsetzung entwickelte Wärmetönung positiv oder negativ sein, wird es sich um eine exothermische oder endothermische Reaktion handeln. Nichts läßt a priori voraussehen, ob das Vorzeichen von Q den Sinn der Umsetzung bestimmt. Allerdings hat die Erfahrung gelehrt, daß Umsetzungen um so eher vor sich zu gehen bestrebt sind, je mehr Wärme sie entbinden. Bringt man mehrere Körper zusammen, so wird am häufigsten das System gebildet, bei dessen Entstehung die meiste Wärme frei wird. Man muß sich aber hüten, diese Regel zu verallgemeinern. Wir werden bald sehen, welchen Einschränkungen sie unterliegt.

28. Gesetz der multiplen Proportionen. Wir sahen bereits früher, daß, wenn zwei oder mehrere Elemente sich miteinander vereinigen unter Bildung einer bestimmten Verbindung, dies immer in einem feststehenden Gewichtsverhältnis vor sich geht (vgl. 8). Allerdings kann man aus dieser Feststellung nicht etwa schließen, daß bestimmte Elemente sich immer in demselben Verhältnis miteinander vereinigen. Wir kennen z. B. mehrere Verbindungen des Eisens mit dem Schwefel, des Stickstoffs mit dem Sauerstoff usw.

Bildet ein Element mit anderen mehrere Verbindungen, so besteht immer ein einfaches Zahlenverhältnis zwischen

den verschiedenen Gewichtsmengen des Elements, die sich mit derselben Gewichtsmenge des anderen verbinden. Dieses Gesetz ist bekannt als das Gesetz der multiplen Proportionen.

Wir kennen beispielsweise fünf Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, die enthalten auf

| | |
|---------------------|--------------------|
| 14 Teile Stickstoff | 8 Teile Sauerstoff |
| „ „ „ | 16 „ „ |
| „ „ „ | 24 „ „ |
| „ „ „ | 32 „ „ |
| „ „ „ | 40 „ „ |

Es gibt drei Verbindungen des Eisens mit dem Schwefel, in denen auf sieben Teile Eisen vier, sechs und acht Teile Schwefel entfallen.

Die verschiedenen Mengen von Sauerstoff, die sich mit derselben Menge Stickstoff verbinden, stehen untereinander im Verhältnis von 1:2:3:4:5. Ebenso die Schwefelmengen, die sich mit dem gleichen Gewicht Eisen verbinden, im Verhältnis von 1:1,5:2 (2:3:4).

29. Gesetz der Proportionalitätszahlen oder der Verbindungsgewichte. 7 Teile Eisen vereinigen sich also mit 4 Teilen Schwefel. Ebenso verbinden sich mit 7 Teilen Eisen 2 Teile Sauerstoff, 8,8 Teile Chlor, 31,75 Teile Jod. Stellen wir die Verbindungen des Sauerstoffs, Schwefels, Chlors, Jods untereinander dar, so beobachten wir, daß die Gewichte, in denen sich diese verschiedenen Elemente verbinden, im Verhältnis von 4 : 2 : 8,8 : 31,75 oder einfachen Vielfachen dieser Zahlen stehen.

Wir hätten die Reihe der Elemente, die sich mit dem Eisen verbinden, beliebig vergrößern können, stets würden wir bei dem Studium der Verbindungen, die sie miteinander bilden, gefunden haben, daß diese Gewichtsverhältnisse, entweder an sich oder als einfache Vielfache dann auch die Gewichtsmengen der Elemente angeben, die durch dieselbe Menge Eisen gebunden werden. Hier haben wir ein allgemeines Gesetz vor uns, das als das Gesetz der Verbindungsgewichte (Proportionalitätszahlen) bekannt ist.

Die Gewichtsmengen, in denen sich die verschiedenen Elemente mit der gleichen Menge desjenigen vereinigen, das als Einheit dient, geben auch entweder direkt oder als einfache ganzzahlige Vielfache die Mengen an, in denen sich diese Elemente untereinander verbinden.

Man fand, daß es von allen Elementen der Wasserstoff ist, der sich in den kleinsten Mengen verbindet; diese Menge hat man als Einheit gewählt und man nennt Verbindungsgewichte (Proportionalitätszahlen) die Gewichtsmenge der verschiedenen Elemente, die sich mit einem Teil Wasserstoff verbinden. Diese Zahl beträgt für Sauerstoff 8, für Schwefel 16, für Chlor 35,18, für Jod 127 usw.

Da nicht alle Elemente sich mit dem Wasserstoff verbinden, so muß man die Proportionalitätszahl bei diesen indirekt suchen; man stellt Verbindungen mit dem Sauerstoff dar, der sich mit allen Elementen außer Fluor und den Edelgasen vereinigen kann, und bestimmt, welche Gewichtsmenge sich mit 8 Teilen Sauerstoff verbindet.

Infolge des Umstandes, daß 2 Elemente sich miteinander in verschiedenen Verhältnissen vereinigen können, kann natürlicherweise eine gewisse Unsicherheit über die Wahl der Proportionalitätszahl entstehen.

Beispielsweise bildet das Eisen eine Verbindung, die auf 8 Teile Sauerstoff 28 Teile Eisen enthält; eine andere enthält 18,6 Teile Eisen auf 8 Teile Sauerstoff. Die Proportionalitätszahl des Eisens könnte also ebensogut 18,6 wie 28 sein. Gewöhnlich wählt man die, die der an Wasserstoff ärmsten Verbindung entspricht resp. der sauerstoffärmsten, wenn dieser als Vergleichswert dient. Demnach wird die Proportionalitätszahl des Eisen 28.

30. Bei allen Gesetzen, die wir bisher erforscht haben, und die die Mengen der Stoffe, die sich untereinander verbinden, angeben, war bisher nur die Rede von der Masse der in Reaktion tretenden Körper.

Vereinigen sich Gase miteinander, so beobachtet man ein höchst beachtenswertes einfaches Verhältnis zwischen dem Volumen der aufeinander wirkenden Mengen und, wenn die Umsetzungsprodukte gasförmig sind, zwischen dem Volumen der Bestandteile und dem der Verbindung.

Wasserstoff und Chlor vereinigen sich untereinander im Gewichtsverhältnis 1:35,18.

Die beiden Gasvolumina, unter demselben Druck und bei derselben Temperatur gemessen, nehmen einen gleichen Raum ein.

Die entstehende Verbindung Chlorwasserstoff ist gleichfalls ein Gas; messen wir es, nachdem Druck und Temperatur die gleichen geworden sind wie die, bei der die Bestandteile gemessen wurden, so finden wir, daß das Volumen gleich ist der Summe der Volumina seiner Bestandteile.

Also 1 Liter Wasserstoff verbindet sich mit 1 Liter Chlor, um 2 Liter Chlorwasserstoff zu geben.

Die Elektrolyse des Wassers hat uns gelehrt, daß die Volumina Wasserstoff und Sauerstoff, die man hierbei erhält, im Verhältnis von 2:1 stehen. Wollen wir Wasser synthetisch herstellen, so müssen wir also ein doppelt so großes Volumen an Wasserstoff sich mit Sauerstoff vereinigen lassen.

Unter gewöhnlichen Bedingungen verflüssigt sich das so gebildete Wasser; nehmen wir aber die Verbindung bei einer über 100° liegenden Temperatur vor, so daß das Wasser gasförmig bleibt, so können wir feststellen, daß das Volumen des Umsetzungsprodukts gleich $\frac{2}{3}$ der Summe der Volumina der Bestandteile ist.

Aus den beiden gewählten Beispielen erkennen wir, daß eine einfache Beziehung besteht zwischen dem Volumen der Bestandteile einerseits, der Summe ihrer Volumina und dem Volumen der Verbindung andererseits.

Hier liegt eine experimentell gefundene, aber auch allgemein gültige Tatsache vor, die von Gay-Lussac in gesetzmäßiger Form gefaßt ist.

1. Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessene Volumina von Gasen, die durch ihre Vereinigung eine bestimmte Verbindung liefern, stehen untereinander in einem einfachen Verhältnis.

2. Entsteht ein zusammengesetzter gasförmiger Körper aus gasförmigen Bestandteilen, so herrscht immer ein einfaches Verhältnis zwischen seinem Volumen und dem seiner Bestandteile, wenn Temperatur und Druck gleich sind.

Nur sehr wenige Elemente sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; wäre diese einige tausend Grad höher, dann würden sich alle Elemente verflüchtigen.

Könnten wir im Versuch dieser Bedingung Genüge leisten, dann könnte man das Gesetz von Gay-Lussac auf die Verbindungen aller einfachen Körper anwenden. Die in Umsetzung tretenden Mengen der verschiedenen Elemente würden bei ihrer Verbindung entweder die gleichen Volumina oder einfache Vielfache davon einnehmen.

Wollen wir also die verschiedenen Elemente mit der Menge Wasserstoff verbinden, die die Einheit des Volumens darstellt, so müssen die Mengen dieser Elemente in gasförmigem Zustand gleichfalls die Einheit des Volumens oder ein einfaches Vielfaches davon ausfüllen. Andererseits wissen wir bereits, daß die in Umsetzung tretenden Mengen durch das Gesetz der Proportionalitätszahlen festgelegt sind. Daraus ziehen wir eine sehr wichtige Folgerung:

Die Gewichte gleicher Volumina verschiedener Elemente in gasförmigem Zustand entweder als solche oder als einfache Vielfache stehen untereinander in demselben Verhältnis wie die Verbindungsgewichte.

Bestimmt man also die Dichten aller Elemente im gasförmigen Zustande, setzt man die Dichte des Wasserstoffs gleich der Einheit, dann erhält man eine Reihe von Verbindungsgewichten, die sich nur wenig von denen unterscheiden, die dadurch erhalten werden, daß man die Menge eines Elements zu bestimmen sucht, die imstande ist, sich mit der Gewichtseinheit des Wasserstoffs oder mit 8 Teilen Sauerstoff zu vereinigen.

Die Dichte des Sauerstoffs ist 16 mal größer als die des Wasserstoffs. Das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs wird also demnach 16 und nicht 8, wie wir es früher gefunden hatten, betragen.

Da nicht alle Elemente in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können, scheint es praktisch unmöglich zu sein, das Verbindungsgewicht einer größeren Anzahl zu bestimmen, indem man die Dichte im gasförmigen Zustand feststellt. Wir werden später sehen, wie es gelungen ist, diese Frage auf indirektem Wege zu lösen.

31. Gase und Dämpfe. Gasformel. Bei dem Studium der räumlichen Beziehungen, die zwischen dem Wasserdampf und seinen Bestandteilen bestehen, haben wir den Wasserdampf als Gas gesehen.

Dämpfe verhalten sich tatsächlich wie Gase, vorausgesetzt, daß sie nicht gesättigt sind, und daß sie unter einem genügend verringerten Druck stehen. Gewöhnlich bezeichnet man mit Dampf einen Körper, der die äußerlichen Eigenschaften eines Gases besitzt, aber bei gewöhnlicher Temperatur und einem dem atmosphärischen naheliegenden Druck in den flüssigen Zustand übergeht. Diese Erklärung für Dampf ist rein subjektiv; bei erhöhter Temperatur würden viele Körper, die

wir als flüssige oder feste anzusehen gewöhnt sind, in den gasförmigen Zustand übergehen. Umgekehrt können die Gase durch genügende Abkühlung in den flüssigen Zustand übergeführt werden. Luft wird unter Atmosphärendruck bei -193° flüssig.

Der gasförmige Zustand ist charakterisiert durch die außerordentliche Beweglichkeit der Materie, die in dieser Form bestrebt ist, ständig einen größeren Raum auszufüllen. Die Kraft, mit der das Gas auf die Wandungen des einschließenden Raumes einwirkt, bezeichnet man als Druck des Gases. Sie ist weit größer als die Kohäsion (die Anziehungskraft), die danach strebt, das Volumen der Materie zu verkleinern.

Lange Zeit glaubte man, daß die Kohäsion bei den Gasen gleich Null sei. Und in der Tat übt diese Kraft auf die Gase, die genügend verdünnt sind, einen zu vernachlässigenden Einfluß aus; wird aber die Verdichtung des Gases groß genug, dann macht sich auch die Einwirkung der Kohäsion bemerkbar.

In einem genügend verdünnten Gase ist also der Druck die einzige Größe, die das Volumen bestimmt. Man weiß, daß für ein beliebiges Gas, dessen Temperatur gleich bleibt, das Volumen umgekehrt proportional ist der Kraft, die dem Druck des Gases das Gleichgewicht hält (Gesetz von Boyle - Mariotte). Ein nicht gesättigter Dampf gehorcht demselben Gesetz, vorausgesetzt, daß er genügend verdünnt ist. Dieses Gesetz kann in der algebraischen Form wiedergegeben werden:

$$p \cdot v = k$$

p ist der Druck, v das Volumen des Gases und k eine Konstante für ein gegebenes Gas, wenn die Temperatur sich nicht ändert.

Wird die Verdichtung des Gases bedeutender, dann verringert die Wirkung der Kohäsion die des Druckes. Um das Volumen auf die Hälfte zu verringern, genügt ein Druck, der unter dem doppelten des Anfangsdruckes bleibt; der Wert des Produkts $p v$ wird geringer als k . Für sehr hohen Druck wird das Produkt $p v$ größer als k . Ferner muß die Temperatur des Gases, wenn es möglichst dem Mariotteschen Gesetz gehorchen soll, weit genug von der seiner Verflüssigung entfernt sein.

Alle Gase besitzen denselben Ausdehnungskoeffizienten. Sein Wert ist 0,003667 (Gesetz von Gay - Lussac). Wenn v das Volumen ist, das ein Gas bei 0° einnimmt, so beträgt bei t° sein Volumen

$$v(1 + 0,003667 t),$$

wenn der Druck gleich bleibt. Die Abweichungen, die man bei dem Gesetz von Gay-Lussac beobachtet, sind nur dann zu vernachlässigen, wenn das Gas bei Temperaturen untersucht wird, die seinem Verflüssigungspunkt nicht zu nahe liegen, und wenn der Druck, unter dem es sich befindet, genügend niedrig ist.

Ein Gas, das absolut den Gesetzen von Mariotte - Boyle und Gay - Lussac gehorchen würde, wäre ein ideales Gas. Wasserstoff ist von allen Gasen dasjenige, dessen Eigenschaften sich am meisten denen eines idealen Gases nähern.