

Die Metalloide.

Wasserstoff (Hydrogenium H_2).

Atomgewicht 1, Mol.-Gew. 2.

67. Der Wasserstoff kommt in sehr kleinen Mengen (1:1500000) in freiem Zustande in der Atmosphäre und als Einschluß in einigen Gesteinen wie dem Granit vor. Die Photosphäre der Sonne enthält ungeheure Mengen davon.

Seine hauptsächlichste Verbindung ist das Wasser. Man findet ihn auch in den Säuren, den Metallhydroxyden und den meisten organischen Verbindungen. Man kann ihn aus dem Wasser, den Säuren und gewissen Basen abscheiden. —

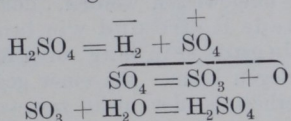
Will man ein Element gewinnen, so stehen uns dafür 2 Verfahren zur Verfügung: 1. Die Zerlegung einer seiner Verbindungen, 2. sein Ersatz durch ein aktiveres Element in einer seiner Verbindungen.

Gewinnung des Wasserstoffs durch Zersetzung des Wassers.

1. Die Zerlegung des Wassers durch die Hitze ist eine recht schwierige Operation; da das Wasser sich bei sehr hoher Temperatur bildet, so wird eine noch schwerer zu erreichende Temperatur zur Spaltung nötig sein. Allerdings kann man eine wenigstens teilweise Zerlegung bei annähernd 2000° beobachten. Läßt man einige Tropfen geschmolzenen Platins ($> 1730^{\circ}$) in Wasser fallen, so beobachtet man, daß sich von der Oberfläche des Metalls Gasblasen erheben. Wenn man sie auffängt, so kann man erkennen, daß sie aus einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Bei 2500° ist die Zerlegung des Wassers auch noch sehr unvollkommen. Außerdem ist die Trennung der Zersetzungsprodukte sehr schwierig (siehe auch Dissoziation).
2. Im Gegensatz dazu liefert uns die Elektrolyse ein bequemes Mittel, Sauerstoff und Wasserstoff zu trennen. Da reines Wasser den Strom nur ungenügend leitet, fügt man ungefähr 10 % Schwefelsäure hinzu; tatsächlich wird diese elektrolysiert.

68. Elektrolyse. Wie wir früher sahen (19), liefert die Elektrolyse des Wassers am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Sauerstoff. Bei jeder Elektrolyse wandert das metallische Element einer

Verbindung zum negativen Pol, also in der Stromrichtung; das Metalloid, wenn es sich um eine zweigliedrige Verbindung handelt, oder das Radikal (vgl. 64), wenn es sich um eine zusammengesetztere Verbindung (Salz oder Säure) handelt, zum positiven Pol. Deswegen bezeichnet man auch oft die Metalle als elektropositive Elemente, weil sie durch die negative Elektrode angezogen werden, während die Metalloide elektronegativ heißen. Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure wandert der Wasserstoff, der sich in der Säure wie ein Metall benimmt, zum negativen Pol, die salzbildende Gruppe SO_4 zum positiven Pol. Aber dieser salzbildende Rest kann nicht für sich bestehen (vgl. 53). Im selben Augenblick, in dem er an der Elektrode frei wird, spaltet er sich in SO_3 und O . SO_3 wirkt wieder auf das Wasser ein unter Bildung von H_2SO_4 . Die aufeinander folgenden Vorgänge der Elektrolyse sind:

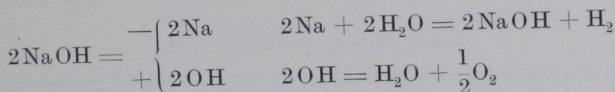


Die Schwefelsäure wird also am positiven Pol auf Kosten des Wassers neu gebildet, und den Wasserstoff und Sauerstoff können wir genau in dem Verhältnis aufsammeln, in dem sie im Wasser enthalten sind, während dessen Menge ständig abnimmt.

Die Elektrolyse von angesäuertem Wasser wird in der Industrie ausgeführt; die Potentialdifferenz an den Elektroden muß höher sein als 1,67 Volts, die elektromotorische Kraft der Polarisierung (vgl. später).

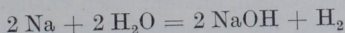
Man kann auch eine Lösung von Ätznatron elektrolysieren. In diesem Fall wird das Natriumhydroxyd zerlegt. Das Natrium erscheint am negativen Pol.

Es zersetzt das Wasser im Augenblick seines Entstehens, Wasserstoff wird frei und Natriumhydroxyd bildet sich von neuem. Die OH-Gruppe wandert zum positiven Pol, wo sie in Wasser und Sauerstoff zerfällt (vgl. 53). Die Vorgänge bei der Elektrolyse sind also:



Also verschwindet nur ein Molekül Wasser. Die Elektrolyse des Wassers liefert reinen Wasserstoff, wenn man die Mischung der beiden Gase durch Diffusion verhindert.

Darstellung des Wasserstoffs durch Verdrängung. Metalle von stark ausgeprägter metallischer Natur können das Wasser zersetzen. Die Alkalimetalle verdrängen in der Kälte die Hälfte des Wasserstoffs des Wassers.



Diese Reaktion ist heftig und für die Darstellung des Wasserstoffs nicht geeignet. Man kann sie mäßigen und sie zu einer praktisch anwendbaren gestalten, indem man nicht das Natrium selbst, sondern sein Amalgam benützt.

Die Metalloide.

Wasserstoff (Hydrogenium H_2).

Atomgewicht 1, Mol.-Gew. 2.

67. Der Wasserstoff kommt in sehr kleinen Mengen (1:1500000) in freiem Zustande in der Atmosphäre und als Einschluß in einigen Gesteinen wie dem Granit vor. Die Photosphäre der Sonne enthält ungeheure Mengen davon.

Seine hauptsächlichste Verbindung ist das Wasser. Man findet ihn auch in den Säuren, den Metallhydroxyden und den meisten organischen Verbindungen. Man kann ihn aus dem Wasser, den Säuren und gewissen Basen abscheiden. —

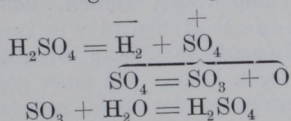
Will man ein Element gewinnen, so stehen uns dafür 2 Verfahren zur Verfügung: 1. Die Zerlegung einer seiner Verbindungen, 2. sein Ersatz durch ein aktiveres Element in einer seiner Verbindungen.

Gewinnung des Wasserstoffs durch Zersetzung des Wassers.

1. Die Zerlegung des Wassers durch die Hitze ist eine recht schwierige Operation; da das Wasser sich bei sehr hoher Temperatur bildet, so wird eine noch schwerer zu erreichende Temperatur zur Spaltung nötig sein. Allerdings kann man eine wenigstens teilweise Zerlegung bei annähernd 2000° beobachten. Läßt man einige Tropfen geschmolzenen Platins ($> 1730^{\circ}$) in Wasser fallen, so beobachtet man, daß sich von der Oberfläche des Metalls Gasblasen erheben. Wenn man sie auffängt, so kann man erkennen, daß sie aus einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Bei 2500° ist die Zerlegung des Wassers auch noch sehr unvollkommen. Außerdem ist die Trennung der Zersetzungsprodukte sehr schwierig (siehe auch Dissoziation).
2. Im Gegensatz dazu liefert uns die Elektrolyse ein bequemes Mittel, Sauerstoff und Wasserstoff zu trennen. Da reines Wasser den Strom nur ungenügend leitet, fügt man ungefähr 10 % Schwefelsäure hinzu; tatsächlich wird diese elektrolysiert.

68. Elektrolyse. Wie wir früher sahen (19), liefert die Elektrolyse des Wassers am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Sauerstoff. Bei jeder Elektrolyse wandert das metallische Element einer

Verbindung zum negativen Pol, also in der Stromrichtung; das Metalloid, wenn es sich um eine zweigliedrige Verbindung handelt, oder das Radikal (vgl. 64), wenn es sich um eine zusammengesetztere Verbindung (Salz oder Säure) handelt, zum positiven Pol. Deswegen bezeichnet man auch oft die Metalle als elektropositive Elemente, weil sie durch die negative Elektrode angezogen werden, während die Metalloide elektronegativ heißen. Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure wandert der Wasserstoff, der sich in der Säure wie ein Metall benimmt, zum negativen Pol, die salzbildende Gruppe SO_4 zum positiven Pol. Aber dieser salzbildende Rest kann nicht für sich bestehen (vgl. 53). Im selben Augenblick, in dem er an der Elektrode frei wird, spaltet er sich in SO_3 und O . SO_3 wirkt wieder auf das Wasser ein unter Bildung von H_2SO_4 . Die aufeinander folgenden Vorgänge der Elektrolyse sind:

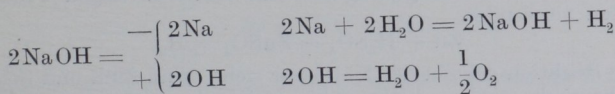


Die Schwefelsäure wird also am positiven Pol auf Kosten des Wassers neu gebildet, und den Wasserstoff und Sauerstoff können wir genau in dem Verhältnis aufsammeln, in dem sie im Wasser enthalten sind, während dessen Menge ständig abnimmt.

Die Elektrolyse von angesäuertem Wasser wird in der Industrie ausgeführt; die Potentialdifferenz an den Elektroden muß höher sein als 1,67 Volts, die elektromotorische Kraft der Polarisierung (vgl. später).

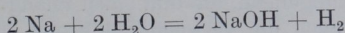
Man kann auch eine Lösung von Ätznatron elektrolysieren. In diesem Fall wird das Natriumhydroxyd zerlegt. Das Natrium erscheint am negativen Pol.

Es zersetzt das Wasser im Augenblick seines Entstehens, Wasserstoff wird frei und Natriumhydroxyd bildet sich von neuem. Die OH-Gruppe wandert zum positiven Pol, wo sie in Wasser und Sauerstoff zerfällt (vgl. 53). Die Vorgänge bei der Elektrolyse sind also:



Also verschwindet nur ein Molekül Wasser. Die Elektrolyse des Wassers liefert reinen Wasserstoff, wenn man die Mischung der beiden Gase durch Diffusion verhindert.

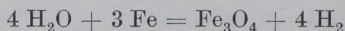
Darstellung des Wasserstoffs durch Verdrängung. Metalle von stark ausgeprägter metallischer Natur können das Wasser zersetzen. Die Alkalimetalle verdrängen in der Kälte die Hälfte des Wasserstoffs des Wassers.



Diese Reaktion ist heftig und für die Darstellung des Wasserstoffs nicht geeignet. Man kann sie mäßigen und sie zu einer praktisch anwendbaren gestalten, indem man nicht das Natrium selbst, sondern sein Amalgam benützt.

Ebenso zersetzt amalgamiertes (aktiviertes) Aluminium das Wasser in der Kälte, wobei Aluminiumhydroxyd entsteht. Dieser Vorgang gelingt nicht mit dem gewöhnlichen Aluminium, das sich mit einer dichten Schicht Hydroxyd überzieht, die die Fortsetzung der Umwandlung hindert (vgl. 12).

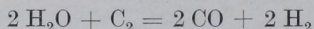
Zink und Magnesium wirken auf das Wasser bei 100° ein. Eisen ebenso bei Rotglut.



Leitet man Wasserdampf in ein auf Rotglut erhitztes eisernes Rohr, das mit Nägeln gefüllt ist, und sammelt nun die austretenden Gase, so findet man, daß sie aus einer Mischung von unverändertem Wasserdampf und Wasserstoff bestehen.

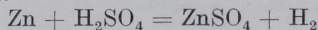
Es muß darauf hingewiesen werden, daß, wie lang auch die das Eisen enthaltene Röhre und wie langsam auch die Strömung des Wasserdampfs sein mag, man nie das Wasser vollständig durch das Eisen zerlegen kann. Bei einer gegebenen Temperatur des Ofens kann das Verhältnis der nicht zersetzten Wasserdampfmenge zum gewonnenen Wasserstoff nicht unter eine bestimmte Grenze sinken. Das ist sehr wichtig, wir stoßen hier zum ersten Male auf das Beispiel einer unvollständigen Reaktion.

Man kann das Wasser auch durch Kohlenstoff zersetzen.



Man bekommt eine unter dem Namen Wassergas bekannte Mischung von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Diese Reaktion wird besser beim Studium von Kohlenoxyd behandelt. Es handelt sich hier um einen industriell sehr wichtigen Vorgang.

69. In den Laboratorien stellt man Wasserstoff durch Einwirkung eines geeigneten Metalles auf eine passende Säure dar. Verwendbare Metalle sind Zink, Eisen und Aluminium. Als Säuren verwendet man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure. Zink wird wegen seiner leichten Umsetzungsfähigkeit und seines niedrigen Preises am häufigsten verwendet.



Die Reaktion geht in der Kälte vor sich. Sind Zink und Schwefelsäure chemisch rein, so wirken sie aufeinander nicht ein; wohl aber käufliches Zink und käufliche Schwefelsäure. Will man die reinen Stoffe verwenden, so muß man der Säure einen Tropfen Platinchlorid zusetzen. Das Platin schlägt sich auf der Oberfläche des Zinks nieder und das System Zink-Platin bildet ein Voltasches Paar, das die Reaktion hervorruft. Arbeitet man mit Zink und gewöhnlicher Schwefelsäure, so ist der erhaltene Wasserstoff nicht rein. Er enthält verschiedene gasförmige Verunreinigungen, die ihm einen unangenehmen Geruch verleihen. Wie rein auch die verwendeten Stoffe sind, stets enthält er Wasserdampf.

Um den Wasserstoff zu reinigen, läßt man ihn durch eine Lösung von Kaliumpermanganat hindurch streichen, die die Verunreinigungen zurückhält. Um ihn zu trocknen, leitet man ihn durch Waschflaschen

oder Röhren, die einen begierig Wasser anziehenden Körper enthalten, wie konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorcalcium (Fig. 9). Die Trichter-

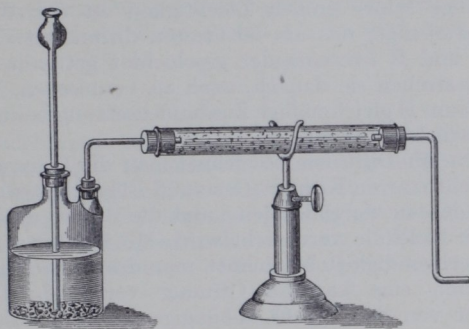
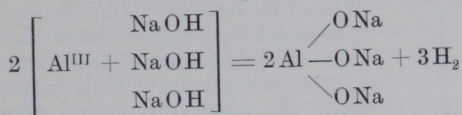


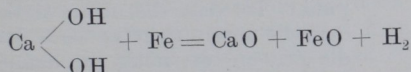
Fig. 9.

röhre des Entwicklungsgefäßes dient dazu, neue Mengen Schwefelsäure zuzusetzen.

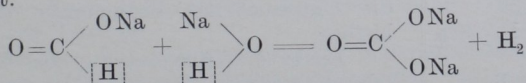
70. Darstellung des Wasserstoffs aus Basen. In gewissen Metallhydroxyden läßt sich der Wasserstoff durch Metalle ersetzen, so durch Zink, Eisen und vor allem Aluminium. Dieses Metall wirkt in der Kälte auf eine Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd ein und gibt dabei Wasserstoff nach folgender Gleichung:



Diese Darstellungsweise liefert reinen Wasserstoff. Ebenso kann man auch gelöschten Kalk (Calciumhydroxyd) mit Eisen erhitzen:



Endlich erhält man reinen und trockenen Wasserstoff, wenn man ein Gemenge von ameisensaurem Natrium mit Natriumhydroxyd auf 400° erhitzt.



71. Reiner Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Er ist der leichteste aller Körper; ein Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,08995 g. Im Wasser ist er so gut wie unlöslich. Nächst dem Helium ist es das am schwierigsten zu verflüssigende Gas. Seine kritische Temperatur ist -234° ; der bei dieser Temperatur zur Verflüssigung nötige Druck beträgt 20 Atmosphären. Man erhält dann eine farblose außerordentlich leichte Flüssigkeit $D = 0,07$, die bei $-256,6^\circ$ siedet und, wenn sie bei verringertem Druck verdampft,

sich abkühlt und bei $-258,9$ zu einem festen, wie Glas durchsichtigen Körper erstarrt.

72. Infolge seiner großen Leichtigkeit ist der Wasserstoff von allen Gasen dasjenige, das am leichtesten diffundiert. Wenn 2 Gase A und B übereinander geschichtet getrennt sind (Fig. 10), so streben sie danach, sich zu vermischen, bis der ganze Raum E gleichmäßige Zusammensetzung besitzt, selbst wenn B dichter ist als A.

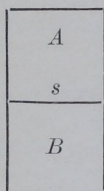


Fig. 10.

Mit Diffusion bezeichnet man die Eigenschaft, die alle nicht starren Körper (Gase und Flüssigkeiten) besitzen, einander zu durchdringen, und die durch die Fortbewegung der Moleküle verursacht wird. Mit kapillarer Ausströmungsgeschwindigkeit bezeichnet man das Entweichen eines Gases durch eine kapillare Öffnung vermittelt Diffusion. Sie geht mit einer von der Dichte abhängigen Geschwindigkeit vor sich und man kann sie im Apparat von Bunsen (Fig. 11) messen.

Eine Gasglocke A taucht in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß G. Sie umschließt einen auf dem Quecksilber aufliegenden Schwimmer,

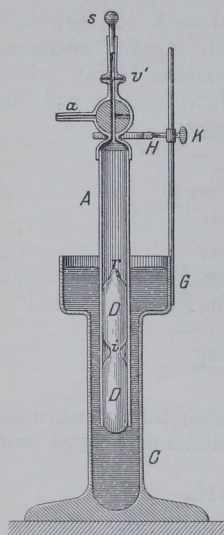


Fig. 11.

der zwei Marken trägt, r und i. Die Röhre trägt einen Dreiweghahn H, dessen obere Durchbohrung durch ein mit einer kapillaren Öffnung versehenes Platinblech v' verschlossen ist. Man füllt den Behälter durch den seitlichen Ansatz a mit dem zu untersuchenden Gas, schließt den Hahn und versenkt dann den Behälter soweit in das Quecksilber, daß die obere Marke des Schwimmers sich unter dem Quecksilberniveau befindet. Darauf stellt man den Hahn so, daß das Gas durch die obere Öffnung entweichen kann. Der Schwimmer steigt dann langsam in dem Behälter in die Höhe. Man merkt sich den Zeitpunkt, bei dem die obere Marke, und den, bei dem die untere sichtbar wird. Das Intervall gibt die Zeit an, die nötig ist, damit ein konstantes Gasvolumen entweicht, das unter einem von iG bis rG abnehmenden Drucke ausströmt. Bei einer Reihe von Versuchen werden demnach die Untersuchungsbedingungen die gleichen bleiben.

Bleibt die Temperatur gleich, dann ist die lebendige Kraft der Moleküle für alle Gase gleich, also

$$mG^2 = m'G'^2 \text{ oder } \frac{G}{G'} = \sqrt{\frac{m'}{m}}$$

d. h. die mittleren molekularen Geschwindigkeiten (vgl. 33) sind der Wurzel aus dem Molekulargewicht umgekehrt proportional. Da die Molekulargewichte der Gase sich zueinander wie die Gasdichten verhalten, so sind also auch die Molekulargeschwindigkeiten umgekehrt

proportional den Quadratwurzeln der Dichte. Es ist klar, daß die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases unter sonst gleichen Bedingungen der Fortbewegungsgeschwindigkeit seiner Moleküle proportional sein muß. Nennen wir diese v und v' , so wird also

$$\frac{v}{v'} = \sqrt{\frac{d'}{d}}$$

Der Versuch zeigt vollständige Übereinstimmung mit diesen theoretischen Ableitungen. Wasserstoff, dessen Dichte 16 mal kleiner ist als die des Sauerstoffs, diffundiert 4 mal schneller.

Die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit eines Gases gestattet eine schnelle Molekulargewichtsbestimmung. Wenn v die Ausfluggeschwindigkeit für Luft ist, v' für das in Frage kommende Gas, wird

$$m = 28,78 \frac{v^2}{v'^2}$$

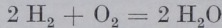
73. Infolge seiner großen Diffundierbarkeit durchdringt der Wasserstoff sehr leicht poröse Wände, was seine Verwendung für die Füllung der Luftballons schwieriger gestaltet als die jedes anderen Gases. Nicht bloß poröse Wände sind für Wasserstoff durchgängig; auch gewisse Metalle, wie Platin, Palladium, lassen das Gas durch, besonders wenn sie zur Rotglut erhitzt sind. Füllt man eine dünnwandige Platinröhre, die mit einem Manometer verbunden ist, mit Wasserstoff, erhitzt dann das Platin zur Rotglut, so beobachtet man, daß der Wasserstoff so schnell durch das Metall hindurchdringt, daß in der Röhre ein luftverdünnter Raum entsteht, der fast dem barometrischen Vakuum gleichkommt. Diese bemerkenswerte Durchlässigkeit des Platins für den Wasserstoff erklärt man durch die Annahme, daß an der inneren Wand der Röhre eine wenig beständige Platinwasserstoffverbindung entsteht, die sich an der äußeren Seite bei Berührung mit der Luft zersetzt.

Wasserstoff ist ein ganz besonders geartetes Element, das mit keiner natürlichen Familie zusammenhängt. Man kann sogar nicht einmal sagen, ob es ein Metall oder ein Metalloid ist. In physikalischer Hinsicht ist es ein Metalloid. Mit den Alkalimetallen bildet es sogar Verbindungen der Formel MH , die nicht etwa den Charakter von Legierungen tragen. Es sind weiße kristallinische Substanzen, die den elektrischen Strom nicht leiten. Also hier verhält sich der Wasserstoff wie ein Metalloid.

Andererseits aber vereinigt sich der Wasserstoff mit dem Palladium unter Bildung einer wirklichen Legierung. Elektrolysiert man angesäuertes Wasser unter Benützung eines Palladiumblechs als Elektrode, so wird der gebildete Wasserstoff nicht frei, er vereinigt sich mit dem Palladium, das dabei sein Volumen erheblich vermehrt. Palladium kann bis zum 900fachen seines Volumens an Wasserstoff absorbieren, wovon $\frac{2}{3}$ in eine Verbindung übergehen, indem sie einen Körper Pd_4H_2 bilden; dieser absorbiert den Rest des Wasserstoffs. Die Verbindung besitzt metallisches Aussehen und leitet den Strom wie eine richtige Legierung. Bei erhöhter Temperatur zersetzt sie sich.

Das ist nicht etwa die einzige Verbindung, in der der Wasserstoff die Rolle eines Metalles spielt. Wir werden später noch sehen, daß in den Säuren das basische Wasserstoffatom denselben Wert besitzt wie das Atom eines einwertigen Metalls.

74. Der Wasserstoff besitzt eine große Verwandtschaft zu den meisten Metalloiden; indessen ist das Fluor das einzige von ihnen, mit dem sich der Wasserstoff schnell schon in der Kälte verbindet. Die Vereinigung mit dem Sauerstoff wird erst bei 600° merklich. Leitet man einen Wasserstoffstrom bei dieser Temperatur in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre, so entzündet er sich und brennt mit blauer, wenig leuchtender, aber sehr heißer Flamme. Sein Verbrennungsprodukt ist das Wasser:

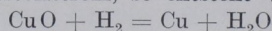


Läßt man trockenen Wasserstoff unter einer Glasglocke verbrennen, so sieht man, wie deren Wände sich mit einem reichlichen Beschlag bedecken und bald rieseln Wassertröpfchen herab, die man auffangen kann. So führt man die Synthese des Wassers aus.

Wenn man anstatt den Wasserstoff in Luft oder Sauerstoff brennen zu lassen, beide Gase vorher mischt und dann entzündet, so geht die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs in der ganzen Masse derart rasch vor sich, daß der Vorgang als eine augenblickliche Erscheinung auftritt. Die entwickelte Wärme dehnt die Gase und den Wasserdampf erheblich aus, es kommt zur Explosion. Diese erreicht die größte Heftigkeit, wenn man reinen Sauerstoff verwendet, aber sie kann auch bei Mischung von Wasserstoff und Luft gefährlich werden, wenn die Gase sich nicht ungehindert ausdehnen können. Deshalb muß man sich auch wohl hüten, den aus einem Apparat ausströmenden Wasserstoff anzuzünden, bevor man sich von seiner Reinheit überzeugt hat. Setzt man einen Wasserstoffapparat in Betrieb, so besteht das zu Beginn entweichende Gas aus einer Mischung von Luft und Wasserstoff, einer explosiven Mischung, deren Entzündung den ganzen Apparat zertrümmern würde. Um das zu vermeiden, stülpt man einen kleinen Behälter über die Mündung der Ableitungsröhre; der leichtere Wasserstoff steigt darin in die Höhe und verdrängt die Luft. Man bringt darauf den Behälter, Mündung nach unten, nach einer nicht in der Nähe befindlichen Flamme. Der Wasserstoff entzündet sich; hört man einen leichten Knall oder gebellartiges Geräusch, so enthält das Gas Luft; geht dagegen die Entflammung mit einer leisen Verpuffung vor sich und die Verbrennung allmählich von statten, so ist der Wasserstoff rein und kann ohne Gefahr angezündet werden.

Die bei der Verbrennung des Wasserstoffs entwickelte Wärme ist sehr beträchtlich. Ein Grammmolekül Wasserstoff entwickelt bei der Verbrennung 69000 Kalorien, wenn das Wasser in flüssigen Zustand übergeführt wird; 58000 Kalorien, wenn es dampfförmig bleibt.

75. Die bei der Wasserbildung entwickelte chemische Energie ist also sehr beträchtlich; daher kann der Wasserstoff sehr viele Sauerstoffverbindungen unter Wasserbildung zerlegen. Erhitzt man Kupferoxyd in einem Wasserstoffstrom, so entsteht Wasser und Kupfer.



Die zur Zerlegung des Kupferoxyds nötige Energie ist geringer als die bei der Wasserbildung entstehende; die Differenz macht Wärme frei, die genügt, um das Kupferoxyd zur Rotglut zu bringen.

Den Vorgang, wobei Sauerstoff oder ein Metalloid einer Verbindung entzogen wird, bezeichnet man als Reduktion und den Körper, der es hervorruft, als Reduktionsmittel. Wasserstoff ist der Typus dieser Körperklasse. Dieses Reduktionsvermögen des Wasserstoffs macht sich auch dem Eisenoxyd gegenüber bemerkbar, das, im Wasserstoffstrom erhitzt, sich in Eisen und Wasser verwandelt.

76. Diese Reaktion ist die Umkehrung derjenigen, die wir weiter oben besprochen haben (vgl. 68). Es ist gleichfalls eine unvollständige Reaktion, d. h. man kann nicht sämtlichen Wasserstoff zu Wasser verwandeln, wie groß auch die Menge des verwendeten Eisenoxyds sein mag. Das Verhältnis zwischen dem gebildeten Wasser und dem übrigbleibenden Wasserstoff kann eine bestimmte Grenze für eine gegebene Temperatur nicht überschreiten, eine Grenze, die genau der gleich ist, die man bei dem Überleiten von Wasserdampf über Eisen erreicht. Ob man also ausgeht vom System $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$, man bekommt ein Gasgemenge, dessen endliche Zusammensetzung stets gleich ist.

Wir treffen hier zum ersten Male auf zwei Reaktionen, von denen die eine das Reziproke der anderen ist, und die zum selben Grenzstand führen. Ein chemischer Vorgang, der in dem einen oder umgekehrten Sinn verlaufen kann, wird als ein reversibler bezeichnet. Wir werden im folgenden wahrnehmen, daß eine Fülle chemischer Vorgänge diese Eigentümlichkeit besitzen, und daß diese Tatsache nicht etwa die Ausnahme sondern die Regel bildet. Die Theorie der reversiblen Reaktion wird später gegeben werden.

77. Die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff macht sich besonders im Entstehungszustand (in statu nascendi) geltend. Im Augenblick, wo ein Element aus einer Verbindung austritt, findet es sich als freies Atom. Trifft es kein anderes Element zur Bildung von Verbindungen an, so vereinigt es sich mit sich selbst zur Bildung von Molekülen. Als Molekül ist es weniger aktiv als ein Atom, denn, wenn ein Molekül einwirken soll, muß es gespalten werden, wozu eine gewisse Arbeit notwendig ist. Diese Leistung ist nicht nötig, wenn das Element noch als freies Atom vorhanden ist; es wird also dann viel leichter in Reaktion treten. Man bezeichnet als Entstehungszustand (status nascens) denjenigen, in dem ein Element als freies Atom sich sehr kurze Zeit befinden kann, wenn es nämlich aus einer Verbindung frei wird.

Naszierender Wasserstoff kann Reduktionen ausführen, zu denen molekularer Wasserstoff nicht fähig ist. So kann er der Schwefelsäure H_2SO_4 Sauerstoff entziehen und sie in Schwefelwasserstoffsäure H_2S überführen. Aus diesem Grunde muß man verdünnte Schwefelsäure bei der Wasserstoffdarstellung verwenden, da die konzentrierte Säure durch den naszierenden Wasserstoff reduziert wird. Körper, die leicht ihren Sauerstoff abgeben (Oxydationsmittel), wie die Salpetersäure, dürfen bei der Wasserstoffdarstellung nicht verwendet werden.

Die industrielle Verwendung des Wasserstoffs ist bisher nicht sehr erheblich. Man braucht ihn zum Füllen von Luftballons, bisweilen auch als Heizgas (siehe später). Die Industrie liefert jetzt bis auf 125 und noch mehr Atmosphären in Stahlflaschen zusammengedrückten Wasserstoff.

Entdeckt wurde der Wasserstoff 1766 von Cavendish.

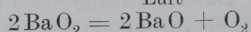
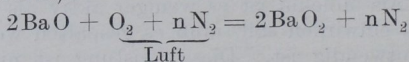
Sauerstoff (Oxygenium) O₂.

Atomgewicht 15,878. Molekulargewicht 31,766 (32).

78. Der Sauerstoff ist das wichtigste der Elemente, die wir auf der Erde antreffen, sowohl seiner Menge wie auch der Rolle nach, die er in einer sehr großen Zahl von Verbindungen spielt. In freiem Zustande findet man ihn in der Luft, von der er $\frac{1}{5}$ des Volumens ausmacht, als Verbindung in den Oxyden (Wasser!) und in den Salzen, deren verbreiteste die Silikate, Sulfate und Karbonate sind.

79. Auf den ersten Blick erscheint es, daß das einfachste Verfahren der Gewinnung dieses Gases darin beruhen wird, ihn aus der Luft abzuscheiden; doch ist man bisher noch nicht so weit gekommen, ein wirklich ökonomisches Trennungsverfahren ausfindig zu machen. Der Zeit nach das erste ist das von Priestley-Lavoisier, das darin besteht, Quecksilber an der Luft auf 350° zu erhitzen. Dabei wird der Sauerstoff vom Quecksilber gebunden; das auf 400° erhitze Quecksilberoxyd zerfällt dann wieder in Quecksilber und Sauerstoff. Dieses Verfahren, das historisch betrachtet von allerhöchster Wichtigkeit ist, ist zu langwierig und kostspielig, um einen praktischen Wert zu besitzen.

Eine industrielle Methode besteht darin, den Sauerstoff durch Baryumoxyd BaO zu binden, das sich dabei in Superoxyd BaO₂ umwandelt, und dann das Bioxyd in Oxyd und Sauerstoff zu zerlegen (Verfahren von Brin).



Das Baryumoxyd wird in eisernen Zylindern auf 500° erhitzt. Man läßt durch die Zylinder komprimierte Luft strömen, die sorgfältig von der darin enthaltenen Kohlensäure befreit ist. Der Sauerstoff wird gebunden, der Stickstoff entweicht. Ist die Umwandlung des Oxyds in Bioxyd genügend weit vorgeschritten, so stellt man den Luftstrom ab, und, ohne die Temperatur zu erhöhen, pumpt man die Zylinder mit Hilfe von Saug- und Druckpumpen aus.

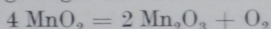
Unter dem Einfluß der Druckverminderung zerfällt das Bioxyd in Baryumoxyd und Sauerstoff. Dieser wird in Gasometern angesammelt, dann in stählernen Flaschen bis auf 120 Atmosphären zusammengedrückt. In dieser Form kommt er in den Handel. Das regenerierte Baryumoxyd kann fast unbeschränkt oft benützt werden.

Diese Darstellung gibt ein neues Beispiel einer reversiblen Reaktion. In Gegenwart von komprimierter Luft bindet das Baryumoxyd den Sauerstoff, den es wieder abgibt, wenn der Druck genügend weit heruntergeht. Also hier bestimmt der Druck des Sauerstoffs den Verlauf der Reaktion.

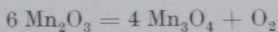
Ein zweites Verfahren, den Sauerstoff der Luft abzuscheiden, beruht auf der Verschiedenheit der Siedepunkte des Sauerstoffs und Stickstoffs (Verfahren von Linde). Verflüssigte Luft (vgl. später) wird einer fraktionierten Destillation unterzogen. Stickstoff, der bei $-194,4^{\circ}$ siedet, verdampft zuerst; Sauerstoff, dessen Siedepunkt 10° höher liegt, bleibt zurück. Man kommt zu einem bis 90 %igen Gase. Auch auf dieses Verfahren wird noch zurückzukommen sein.

80. Man kann den Sauerstoff auch durch Elektrolyse des Wassers darstellen (vgl. 68). Dieses Verfahren wird tatsächlich in der Industrie durchgeführt; der dabei erhaltene Sauerstoff enthält oft kleine Mengen von Wasserstoff.

Gewisse Metalloxyde zerfallen bei dem Erhitzen in Sauerstoff und sauerstoffärmere Oxyde. Das gilt z. B. für das Mangansuperoxyd MnO_2 . Bei Dunkelrotglut gibt es nach der Gleichung

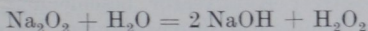


$\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffs ab. Bei heller Rotglut zersetzt sich Mn_2O_3 seinerseits weiter

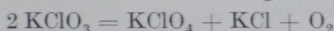


Führt man beide Umsetzungen auf einmal durch, so kann man bis zu $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Sauerstoffs abscheiden. Die Methode, die nicht mehr benützt wird, hat die Unannehmlichkeit an sich, ein Mangan-oxyd zurückzulassen, das sich nicht in Bioxyd zurückverwandeln läßt.

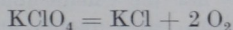
Man kann Sauerstoff durch Einwirkung von Wasser auf Natrium-superoxyd darstellen.



81. In den Laboratorien stellt man den Sauerstoff durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium $KClO_3$ her. Bei dem Erhitzen schmilzt dieses Salz bei 334° ; gegen 360° zersetzt es sich gemäß der Gleichung



wobei Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat entstehen und der dritte Teil des darin enthaltenen Sauerstoffs frei wird. Bei noch höherer Temperatur wird das Perchlorat seinerseits zersetzt



Demnach erhält man den gesamten Sauerstoff des Salzes. Die Zersetzung des chlorsauren Kaliums ist ein exothermischer Vorgang.

Gewisse Verbindungen bilden sich (v. 17) unter Verbrauch von Energie. Wird ein derartiger Körper zersetzt, so wird die bei der Bildung verbrauchte Energie wieder frei. So verhält es sich auch mit dem Kaliumchlorat. Erhitzt man dieses Salz auf eine geeignete Temperatur, so beginnt die Zersetzung und die freiwerdende Wärme ruft die Umwandlung der benachbarten Teile hervor.

So hat die Geschwindigkeit der Umsetzung das Bestreben immer größer zu werden, und wenn man mit etwas größeren Mengen Chlorats arbeitet, kann die Sauerstoffentwicklung in explosivartiger Form vor sich gehen.

82. Setzt man dem Kaliumchlorat Mangandioxyd, Eisen- oder Kupferoxyd zu, so beobachtet man die Zersetzung des Salzes bei 280°, also bei einer erheblich niedrigeren Temperatur als wenn es für sich allein erhitzt wird. Die Zersetzung ist dann viel gleichmäßiger und die Temperatur, bei der man arbeitet, niedriger, daher ist auch der Verlauf der Umsetzung bei weitem nicht so heftig. Außerdem geht dann das Chlorat auch nicht in Perchlorat über, das nur bei einer Temperatur über 352° entsteht.

Dies Mangandioxyd wird bei dieser Reaktion nicht angegriffen; man findet es am Schluß vollständig wieder. Wir stehen hier also einem chemischen Vorgang gegenüber, der durch einen Körper verursacht wird, der sich selbst nicht verändert, und dessen alleinige Gegenwart genügt, um die Umsetzung eines anderen zu erzielen. Es handelt sich hier nicht um einen seltenen Fall; man kennt zahlreiche Beispiele chemischer Umsetzungen, die durch die bloße Gegenwart eines anderen Körpers hervorgerufen werden, ohne daß dieser etwa daran teilnimmt; im Gegenteil, nach Beendigung der Reaktion ist er unverändert vorhanden. Einen Körper dieser Art bezeichnet man als einen katalytischen oder Katalysator, als Katalyse oder katalytischen Vorgang die durch ihn hervorgerufene Umwandlung. Ebenso hat man Stoffe gefunden, deren Anwesenheit mehr oder minder vollständig eine Reaktion zu lähmen vermag. Das sind negative Katalysatoren, während das Mangandioxyd die Rolle eines positiven Katalysators bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis spielt.

Die Katalysatoren ändern die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung; ein positiver Katalysator beschleunigt sie; er gestattet daher, sie bei einer Temperatur durchzuführen, bei der sie ohne seine Beihilfe nicht mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit verlaufen würde. Seine Tätigkeit kommt also einer Temperaturerhöhung gleich, hat aber dieser gegenüber den Vorteil, keine sekundäre oder gar störende Umsetzung zu verursachen.

So zerfällt in dem vorliegenden Falle Kaliumchlorat bei 280° in Gegenwart von Mangandioxyd, während ohne dieses die Temperatur zur Zersetzung auf 360° steigen müßte. Aber diese weitere Temperaturerhöhung von 80° hat die Unannehmlichkeit, die Bildung des Perchlorates zu verursachen, ein Vorgang, auf den die Anwesenheit des Mangandioxyd keinen beschleunigenden Einfluß ausübt. In Gegenwart des Katalysators findet also keine nennenswerte Bildung von Perchlorat statt.

Bisweilen könnte das System, dessen Bildung man beschleunigen will, ohne Vernichtung gar nicht die Temperaturerhöhung vertragen, die für eine hinreichend schnelle Umsetzung nötig wäre; in diesem Falle ist die Beihilfe eines positiven Katalysators unumgänglich notwendig. Ein Beispiel dafür werden wir bald bei den Hypochloriten kennen lernen.

Negative Katalysatoren verringern die Geschwindigkeit einer Umsetzung; ihr Einfluß kommt dem einer Temperaturniedrigung gleich.

Im Laufe der letzten Jahre hat das Studium der katalytischen Vorgänge sehr große Fortschritte gemacht und häufig hat man ihren Mechanismus erkennen können; häufig konnte man aber auch keine befriedigende Erklärung geben, so besonders auch in der uns hier beschäftigten Reaktion.

Die Zersetzung des Kaliumchlorats in Gegenwart von Mangandi-oxyd bildet den üblichen Weg der Sauerstoffdarstellung in den Laboratorien. Man arbeitet mit eisernen Röhren, in denen die Mischung ausgebreitet ist, die man fortschreitend erhitzt (Figur 12).

83. Der Sauerstoff ist farb-, geruch- und geschmacklos. Seine Dichte ist 1,1056. In Wasser ist er nur wenig löslich; bei 0° und Atmosphärendruck löst ein Volumen Wasser 0,04 Volumina Gas.

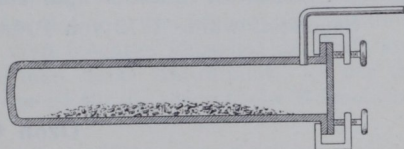


Fig. 12.

Dank dieser Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser vermögen die Wassertiere zu atmen.

Der Sauerstoff läßt sich nur schwierig verflüssigen; seine kritische Temperatur liegt bei $-118,9^{\circ}$. Bei Atmosphärendruck siedet er bei $-182,9^{\circ}$. In flüssigem Zustande ist er hellblau gefärbt; seine Dichte beträgt 1,135 bei -182° . Der Sauerstoff ist für das Leben unentbehrlich. Er ist der wichtigste Bestandteil der Luft, den wir bei der Atmung absorbieren. Er wird vom Hämoglobin (dem Farbstoff des Blutes) in Form einer unbeständigen Verbindung, als Oxyhämoglobin, gebunden. Diese wird im Blutkreislauf zu den Geweben gebracht und gibt den Sauerstoff ab. Dadurch erleiden die Gewebe Oxydationen, die die Hauptquellen der vom Körper in Form von Wärme und Arbeit aufgewendeten Energie sind. Interessanterweise wirkt Sauerstoff unter einem Druck von drei Atmosphären eingatmet giftig.

Der Sauerstoff ist auch das wesentliche Element jeder Verbrennungerscheinung. Daher bildet die im Sauerstoff der Atmosphäre aufgespeicherte chemische Energie die Quelle jeder in unseren Wärmemotoren (Gas oder Dampf) entwickelten kinetischen Energie.

Der reine Sauerstoff unterhält die Verbrennung viel energischer als die Luft, in der er mit dem Vierfachen seines Gewichtes an indifferentem Gas vermischt vorkommt. Wir sahen schon, daß eine glimmende Kohle sich wieder entzündet und mit hellem Glanz im Sauerstoff verbrennt. Phosphor verbrennt darin mit blendender Flamme.

Trotz seiner Verwandtschaft zu den meisten Elementen gibt es doch nur wenige, mit denen der Sauerstoff sich ohne weiteres in der Kälte vereinigt. In der Wärme hingegen vereinigt er sich direkt mit allen, mit Ausnahme der Edelgase, des Goldes, des Chlors, Broms und Fluors. Fluor und die Edelgase sind die einzigen Körper, von denen Verbindungen mit dem Sauerstoff unbekannt sind.

Die Industrie liefert Sauerstoff in Stahlflaschen auf 120 und mehr Atmosphären komprimiert. Das Arbeiten mit diesen Flaschen erfordert eine gewisse Vorsicht. Das Ausflußventil darf nur allmählich, nicht plötzlich geöffnet werden. Es darf nie eingefettet werden, weil Fett in Berührung mit dem stark zusammengepreßten Sauerstoff sich entzünden kann. Diese Verbrennung ruft dann eine Entzündung des Eisens hervor und die Ausdehnung des Sauerstoffs unter dem Einfluß der enormen Temperaturerhöhung verursacht die Explosion der Flasche.

Sauerstoff kommt in der Medizin zur Verwendung; komprimierten Sauerstoff braucht man zur Speisung gewisser Lötapparate. Sauerstoff wurde 1772 von Priestley entdeckt.

Ozon O_3 .

Molekulargewicht 47,63.

84. Das Ozon ist eine zweite Erscheinungsform des Sauerstoffs; es liefert das erste Beispiel für die allotropische Modifikation eines Elementes. Die Eigenschaft, in mehreren verschiedenen Zuständen vorzukommen, beruht darauf, daß die Zahl der Atome, die das Molekül eines einfachen Elementes bilden, wechselt (vgl. 39).

Das Ozon entsteht:

1. Durch den Durchgang des elektrischen Funkens durch Sauerstoff oder Luft. Viel kräftiger wirkt die elektrische stille Entladung oder der dunkle Funken. Es kommt im wesentlichen

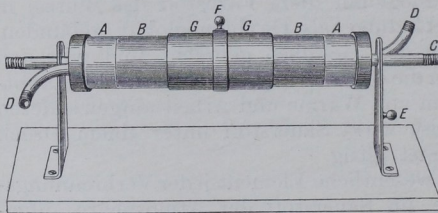


Fig. 13.

darauf an, eine größere Temperaturerhöhung zu vermeiden, die die Zersetzung des Ozons verursacht. Der dazu dienende Apparat ist in Figur 13 dargestellt. Der Sauerstoff tritt durch C in die Röhre A ein, in deren Innern sich ein Metallzylinder B befindet. Auf der Außenseite der Röhre A befindet sich gleichfalls eine metallische Fassung G. Diese beiden Metallstücke B und G sind mit den Polen einer Induktionsrolle verbunden. Die elektrische Entladung strömt durch den Sauerstoff hindurch, der teilweise in Ozon umgewandelt wird. Die höchste Ausbeute kann dann 13⁰/₁₀₀ betragen, wenn man das Gas genügend langsam durch zehn Ozonisatoren hintereinander strömen läßt. Je niedriger die Temperatur ist, desto höher die Ausbeute. Einige Körper wirken hierbei als negative Katalysatoren, vor allem der Wasserdampf.

Die Radiumstrahlen verwandeln auch teilweise den Sauerstoff in Ozon.

2. Ozon entsteht auch aus dem gewöhnlichen Sauerstoff, wenn man ihn sehr hoch erhitzt und die Umwandlungsprodukte augenblicklich und möglichst kräftig abkühlt. So hat man ihn erhalten, indem man den Lichtbogen in flüssigen Sauerstoff (-182°) übergehen ließ, der als Abkühlungsmittel dient, oder indem man mit Hilfe des elektrischen Stroms eine in flüssigem Sauerstoff tauchende Platinspirale zur Weißglut erhitzt.

Man bekommt auch kleine Mengen Ozon bei der Elektrolyse stark mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers.

3. Man beobachtet die Entstehung von Ozon bei zahlreichen Vorgängen der langsamen Oxydation. So bilden sich ziemliche Mengen von Ozon, wenn man feuchten Phosphor der Luft aussetzt; der Geruch, den man dabei wahrnimmt, ist der des Ozons. Diese Bildungsweise ist für die theoretische Betrachtung sehr wichtig.
4. Fluor zersetzt Wasser schon in der Kälte. Der dabei freiwerdende Sauerstoff geht zum Teil in Ozon über.

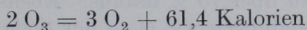
Will man reines Ozon erhalten, so verflüssigt man ozonisierten Sauerstoff und läßt den Sauerstoff langsam verdunsten. Das bei -118° siedende Ozon bleibt als dunkelblaue Flüssigkeit zurück.

85. Ozon erscheint in dünner Schicht gesehen farblos, in dicker (etwa 1 cm) schön blau. Es besitzt einen ganz besonderen Geruch, den man in der Nähe starker, in Gang befindlicher Elektrisiermaschinen sofort wahrnimmt. Die Schleimhaut reizt es sehr und ist sehr giftig. Mikroorganismen tötet es rasch ab und ist ein Antiseptikum ersten Ranges. In Wasser ist es wenig löslich, viel mehr in bestimmten Flüssigkeiten.

Die Formel des Ozons ist O_3 . Das wird durch die Dichtebestimmung nachgewiesen, die möglich war, nachdem man das Ozon rein darstellen konnte (Ladenburg). Es ist tatsächlich $1\frac{1}{2}$ mal schwerer als Sauerstoff. Sein Molekül stellt sich also so dar:



86. Ozon ist ein endothermischer Körper. Zu seiner Bildung ist eine beträchtliche Energiemenge nötig, die für das Grammmolekül $-30,7$ Kalorien beträgt. Daher zersetzt es sich auch leicht. Diese Zersetzung ist von einer Energieentwicklung begleitet, die der zur Bildung benötigten genau gleich ist. Das flüssige Ozon ist ein gefährlicher Körper, der leicht mit großer Heftigkeit explodiert. Bei der Zerlegung geht das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff über.



Zwei Ozonmoleküle geben drei Sauerstoffmoleküle, wobei das Volumen sich um das $1\frac{1}{2}$ fache vermehrt. Die Zerlegung des Ozons ist bei 1000° fast momentan. Nur $0,0007$ Sekunden sind nötig, um es bis zu $\frac{999}{1000}$ zu zerlegen. Die Geschwindigkeit der Zerlegung nimmt mit fallender Temperatur ab, was das Ozon bei niedriger Temperatur

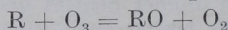
beständiger erscheinen läßt. Daher muß man, wenn man die Bildung des Ozons bei sehr hoher Temperatur untersucht, die Bildungstemperatur sehr schnell herabsetzen, damit die Zersetzungsgeschwindigkeit klein wird; die Geschwindigkeit der Abkühlung muß größer sein als die der Zersetzung bei der zwischenliegenden Temperatur (vgl. 106). Tatsächlich ist Ozon nur bei sehr hoher Temperatur beständig, beschleunigt ein Katalysator die Zersetzung in der Kälte, so verläuft sie explosionsartig.

Die Ozonbildung bei der Oxydation des Phosphors erklärt sich leicht. Zur Oxydation zerlegt der Phosphor das Sauerstoffmolekül; dabei vereinigen sich einige Atome zu Ozon, indem die nötige Energie ihnen durch die Vereinigung des Phosphors mit Sauerstoff geliefert wird.

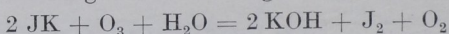
Das Ozon kann als ein gewöhnliches Sauerstoffmolekül angesehen werden, an das außerdem noch ein Sauerstoffatom gebunden ist, dessen Bindung unvollständig ist, und das danach strebt, sich von dem Molekül zu trennen.

Daher ist das Ozon auch ein Oxydationsmittel ohnegleichen. Es verliert den dritten Teil seines Sauerstoffs, wobei es sich in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Daraus folgt, daß die Oxydation durch Ozon von keiner Änderung des Gasvolumens begleitet ist.

Bedeutet R einen reduzierenden Körper, dann ist



Organische Substanzen werden zerstört, das an der Luft unveränderliche Silber bedeckt sich mit einer Schicht braunen Oxydes. Die einzigen widerstandsfähigen Metalle sind Gold und Platin. Jodkalium wird unter Abscheidung von Jod zerlegt.



Auf dieser Reaktion beruht der Nachweis des Ozons (vgl. Jod). Ozon wird als Antiseptikum benutzt, vor allem zum Sterilisieren von Trinkwasser. Man braucht es auch als Bleichmittel, z. B. für Elfenbein.

Entdeckt wurde Ozon 1840 von Schönbein.

Wasser H₂O.

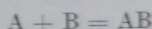
Molekulargewicht 17,88 (18).

87. Man kennt die wichtige Rolle, die dieser Körper in der Natur spielt. Er bildet einen ständigen Bestandteil aller Gewebe; der menschliche Körper besteht zu über 70 % daraus. Ebenso findet sich Wasser auch in gewissen Verbindungen wie etwa der Soda ($Na_2CO_3 + 10 H_2O$), deren Kristalle aus einer Aneinanderlagerung eines Moleküls des Salzes und mehrerer Moleküle Wasser bestehen.

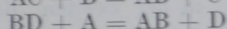
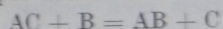
Wasser stellt man nie besonders dar; aber in theoretischer Hinsicht ist es sehr wichtig, die verschiedenen Bildungsweisen dieser Verbindung zu kennen.

88. Ein zusammengesetzter Körper AB kann auf dreierlei Weise entstehen.

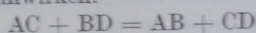
1. Besteht er aus zwei Elementen, durch ihre direkte Vereinigung:



2. Durch Substitution, indem man den einen Körper auf einen anderen Körper enthaltende Verbindung einwirken läßt.

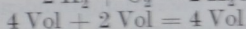
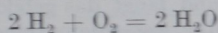


3. Durch gegenseitige Umsetzung oder Austausch. Man läßt eine den Körper A enthaltende Verbindung auf eine andere B enthaltende einwirken.



89. Wasserbildung durch direkte Vereinigung. Schon früher sahen wir, daß Wasserstoff und Sauerstoff sich in der Wärme direkt vereinigen; 2 Volumina Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff unter Bildung zweier Volumina Wasserdampfs.

Es ist üblich bei der Gasanalyse, den durch ein Molekül eines Gases eingenommenen Raum durch zwei darzustellen. Also wird man schreiben:



Das Wasserstoff-Sauerstoffgemisch ist unter dem Namen Knallgas bekannt. Bei etwa 600° verbrennt es unter sehr heftiger Explosion; aber schon bei 500° wird die Vereinigung deutlich wahrnehmbar; sie geht nur dann so langsam vor sich, daß es nicht zur Explosion kommt. Allerdings, wenn man keine Vorsichtsmaßregeln trifft, um die Temperatur auf dieser Höhe zu erhalten, so beschleunigt die freiwerdende Wärme die Reaktion, die dann in einem bestimmten Augenblick doch explosiv wird.

90. Das Knallgas ist bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt lange beständig, da die Vereinigung der beiden Gase zu langsam vor sich geht (vgl. 13).

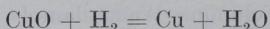
Die Mischung ist im Zustand des falschen Gleichgewichts. Gewisse Körper besitzen die Eigenschaft, die Vereinigung durch ihre einfache Anwesenheit hervorzurufen, so vor allem das Platin. Bringt man Platin, besonders in feinverteilterm Zustande, in ein das Gemisch $\text{H}_2 + \text{O}$ enthaltendes Gefäß, so beobachtet man eine Verringerung des Volumens, das Platin wird glühend und die Explosion tritt ein. Ersetzt man das Platin durch eine Tonkugel, der man etwas feinverteiltes Platin beigemischt hat, so tritt die Vereinigung auch noch ein, aber viel langsamer und ohne Explosion. Platin wirkt also als Katalysator ebenso wie das Mangandioxyd bei der Zersetzung des chloresauren Kalis. Der Mechanismus der katalytischen Wirkung des Platins ist bekannt. Dieses Metall besitzt wie noch einige andere die Eigenschaft, besonders in feinverteilterm Zustande, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten. Die Berührung der einzelnen Moleküle wird also bei Anwesenheit von Platin eine innigere, und die Einwirkung geht schneller

vor sich. Die dadurch entstehende Wärme erhitzt allmählich das Platin immer mehr, bis die Explosionstemperatur erreicht ist. Verteilt man das Platin im Ton, so verringert man durch Vergrößerung der Masse die Kondensation der Moleküle. Der feste Körper kann sich nicht mehr bis zum Erglühen erwärmen, und die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs geht nur allmählich und daher ohne Explosion vor sich. In der Tat geht die Reaktion in zwei Stufen vor sich. In der ersten, deren Geschwindigkeit noch meßbar ist, wird der Sauerstoff an das Platin gebunden; in der zweiten, deren Geschwindigkeit so groß ist, daß die Einwirkung als eine augenblickliche angesehen werden kann, verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff.

Wenn ein Wasserstoffstrahl in einer Atmosphäre, die Sauerstoff enthält, auf höhere Temperatur erhitzt wird, so entzündet er sich und es entsteht eine Flamme (siehe später).

91. Bildung des Wassers durch Substitution.

1. Man läßt Wasserstoff auf Oxyde wie etwa Kupferoxyd einwirken.



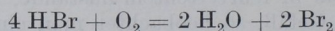
Erhitzt man ein bekanntes Gewicht von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom und fängt das gebildete Wasser in gewogenen Apparaten auf, die wasserdampfbindende Körper enthalten, so ist die Gewichtszunahme Q der absorbierenden Apparate gleich dem gebildeten Wasser. Die Verringerung des Gewichts des Kupferoxyds P gibt die Menge des Sauerstoffs an, die vom Kupferoxyd abgegeben ist, die Differenz $Q - P$ das Gewicht des Wasserstoffs, der an der Bildung des Wassers beteiligt ist. Daraus können wir die Gewichtszusammensetzung des Wassers feststellen:

$$\text{O} = \frac{P}{Q} = 88,81\% \quad \text{H} = \frac{Q - P}{Q} = 11,19\%$$

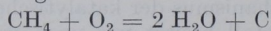
Diese Feststellungen haben dazu gedient, das Atomgewicht des Sauerstoffs zu bestimmen (vgl. 41).

Die Oxyde von stärkeren Metallen, als das Eisen ist, werden durch Wasserstoff nicht reduziert.

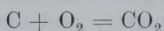
2. Man läßt Sauerstoff auf eine Wasserstoff enthaltende Verbindung einwirken.



Auf einer Erscheinung dieser Art beruht die Wasserbildung bei den meisten Verbrennungen. Fast alle unsere Brennstoffe sind kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Verbindungen. So z. B. das im Leuchtgas enthaltene Methan CH_4 . Es oxydiert sich nach der Gleichung



Ist Sauerstoff im Überschuß vorhanden, so verbrennt der Kohlenstoff weiter.



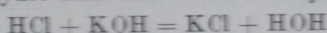
92. Wasserbildung durch doppelte Umsetzung. In der Gleichung



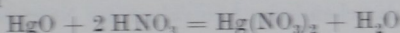
bedeute AB Wasser, AC eine wasserstoffhaltige Verbindung, BD ein Oxyd. AC wird hauptsächlich eine Verbindung sein, in der der Wasserstoff sich leicht austauscht, z. B. eine Säure, deren Wasserstoff leicht durch Metalle ersetzt wird; BD ist dann ein Metalloxyd, also eine Base. So etwa



Statt eines Oxydes kann man auch ein Hydroxyd nehmen



Bei diesen Umsetzungen wird die OH-Gruppe gegen den salzbildenden Rest der Säure ausgetauscht. Sie besitzt dieselbe Wertigkeit, wie ein Atom Chlor bei chemischen Umsetzungen, ist also ein Radikal. Sie ist sogar das wichtigste Radikal, sie heißt Hydroxyl. Die eben angeführte Reaktion dient zur Bildung von Wasser und einem Metallsalz. Sie ist die wichtigste und allgemeinste zur Darstellung von Salzen und führt immer zum Ziel. Das hängt mit dem zähen Bestreben zusammen, das Hydroxyl und Wasserstoff zur gegenseitigen Bindung aufzuweisen, und das die Reaktion verursacht, selbst wenn die Salzbildung ohne erhebliche Freiwerdung von Energie vor sich geht. So tritt bei der Reaktion



die Erscheinung nicht deshalb ein, weil das Quecksilber besondere Verwandtschaft zum salzbildenden Rest NO_3 besitzt, sondern weil der Wasserstoff bestrebt ist, sich mit dem Sauerstoff zu Wasser zu vereinigen; daher muß das Quecksilber sich mit NO_3 verbinden.

93. Neutralisation von Säuren und Basen. Die Säuren besitzen einen zusammenziehenden Geschmack und wirken auf gewisse Farbstoffe verändernd ein. Die löslichen Basen besitzen einen laugigen Geschmack und verändern gleichfalls gewisse Farbstoffe. Salze wirken im Gegenteil nicht auf Farbstoffe ein. Setzt man beispielsweise violetter Lackmuslösung Säure zu, so nimmt die Flüssigkeit sofort eine hyazinthenrote Färbung an, die man auch dann beobachtet, wenn die Flüssigkeit nur Spuren von Säure enthält. Setzt man jetzt allmählich eine basische Lösung zu, so verwandelt diese die Säure in Salz, das den Farbstoff nicht beeinflusst. Solange die Säure nicht vollkommen umgewandelt ist, besitzt die Lösung saure Reaktion; sie rötet den Lackmus. Im selben Augenblick, in dem die Säure in Salz übergegangen ist, wird Lackmus wieder seine ursprüngliche violette Färbung annehmen; wir haben die Säure vollständig neutralisiert.

Umgekehrt setze man einer basischen Auflösung etwas Phenolphthalein zu. Die Basen besitzen die Eigenschaft, Phenolphthalein intensiv rot zu färben, das in saurer oder neutraler, d. h. ein Neutralsalz enthaltender Lösung farblos ist. Fügt man der Lösung allmählich Säure zu, so werden wir die Base neutralisieren; im selben Augenblick, in der die Base vollständig in Salz übergegangen ist, wird die rote Färbung verschwinden.

Will man eine Säure durch eine Basis neutralisieren oder umgekehrt, so braucht man entsprechende, äquivalente, Mengen beider Körper.

Die Basis muß eine Menge des Metalls enthalten, die den sämtlichen Wasserstoff der Säure zu ersetzen vermag. Für eine Säuremenge, die 1g Wasserstoff, also ein Grammatom, enthält, ist diese Menge des Metalls gleich seinem Atomgewicht, dividiert durch die Wertigkeit. Sie ist gleich 23 g für das Natrium, $\frac{40 \text{ g}}{2}$ für das Calcium, $\frac{137 \text{ g}}{2}$ für das Baryum. Wir müssen 1 Gramm-molekül Natriumhydroxyd NaOH, oder $\frac{1}{2}$ Molekül Calciumhydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verwenden, denn 1 Atom Calcium vermag 2 Atome Wasserstoff zu ersetzen. Wir werden also sagen, daß 1 Molekül Natriumhydroxyd, $\frac{1}{2}$ Molekül Calciumhydroxyd einem Molekül Chlorwasserstoffsäure HCl äquivalent sind, die ein Atom Wasserstoff enthält. Umgekehrt sind 1 Molekül Chlorwasserstoffsäure, $\frac{1}{2}$ Molekül Schwefelsäure H_2SO_4 , $\frac{1}{3}$ Molekül Phosphorsäure H_3PO_4 äquivalent einem Molekül Natriumhydroxyd.

94. Als chemisches Äquivalent eines Körpers bezeichnet man die Gewichtsmenge dieses Körpers, die ein Atom aktiven Wasserstoffs enthält, oder das entsprechende Gewicht eines Elements oder Radikals, das ein Atom Wasserstoff binden oder ersetzen kann.

23		ist das chemische Äquivalent des Natriums	Na'
$\frac{40}{2}$	= 20	„ „ „ „ „	Calciums Ca''
$\frac{27}{3}$	= 9	„ „ „ „ „	Aluminiums Al'''
36,2		„ „ „ „ „	der Chlorwasserstoffsäure HCl
$\frac{98}{2}$	= 49	„ „ „ „ „	„ Schwefelsäure H_2SO_4
$\frac{98}{3}$	= 32,7	„ „ „ „ „	„ Phosphorsäure H_3PO_4
40		„ „ „ „ „	des Natriumhydroxyds NaOH
$\frac{56}{2}$	= 28	„ „ „ „ „	„ Calciumoxyds CaO
$\frac{74}{2}$	= 37	„ „ „ „ „	„ Calciumhydroxyds $\text{Ca}(\text{OH})_2$
35,2		„ „ „ „ „	„ Chlors Cl'
$\frac{15,88}{2}$	= 7,94	„ „ „ „ „	„ Sauerstoffs O''
$\frac{12}{4}$	= 3	„ „ „ „ „	„ Kohlenstoffs C''''
16,88		„ „ „ „ „	„ Hydroxyls OH

Also können 20 Teile Calcium 1 Teil Wasserstoff ersetzen; 49 Schwefelsäure, 36,2 Chlorwasserstoffsäure enthalten einen Teil aktiven Wasserstoff; 35,2 Chlor, 7,94 Sauerstoff binden 1 Wasserstoff.

95. Kennen wir den Gehalt einer Säurelösung nicht, so können wir doch genau die zur Neutralisation nötige Menge der Basis zusetzen, indem wir ein wenig Lackmuslösung benutzen, um scharf den Augenblick der Neutralisation zu erkennen. Lackmus, Phenolphthalein dienen als Indikatoren. Ein Indikator ist ein Stoff, der durch einen jähen, scharfen Farbwechsel es gestattet, genau den Augenblick der Beendigung einer Umsetzung zu erkennen. Er muß dem geringsten Überschuß der einen oder anderen reagierenden Substanz gegenüber empfindlich sein.

96. Maßanalyse (Acidimetrie). Die eben besprochene Reaktion gibt die Möglichkeit, den Gehalt irgend einer Säure oder Basis in einer Lösung zu bestimmen. Man bezeichnet dies als Titration einer Lösung. Titrationsflüssigkeit nennt man eine Lösung, die ein bestimmtes Gewicht eines umsetzungsfähigen Stoffes zur Volumeneinheit gelöst enthält (nicht etwa in der Volumeneinheit des Lösungsmittels).

Benutzt man bei der Neutralisation einer Säure eine P Gramm einer Basis im Liter enthaltende Lösung, von der das zur Neutralisation nötige Volumen V genau gemessen wird, ist ferner E das chemische Äquivalent der Base, indem E Gramm der Base 1 Gramm Wasserstoff entsprechen, dann entsprechen P Gramm: $\frac{P}{E}$ P Gramm sind nun in der Volumeneinheit enthalten. Das verwendete Volumen V entspricht also:

$$\frac{P V}{E} \text{ Gramm Wasserstoff.}$$

Ist E' das chemische Äquivalent der Säure, so ist folglich der gesuchte Gehalt der Säure gleich

$$\frac{P \cdot V \cdot E'}{E} \text{ Gramm.}$$

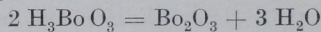
Man sieht ohne weiteres, daß man auch umgekehrt vorgehen und eine Basis mit Hilfe einer titrierten Säure bestimmen kann.

Die Volumenmessung nimmt man mit Pipetten für die zu titrierende Lösung, mit Büretten für die Titerlösungen vor. Man ersetzt also hierbei die Wägung der Masse durch die Messung des Volumens; daher der Name Volumetrie für diese Bestimmungsart. Eine einzige Wägung ist notwendig; nämlich die von P, das man dann in einer solchen Menge des Lösungsmittels auflöst, daß das Volumen der Einheit gleich ist,

also dem Liter. Man kann P so wählen, daß $\frac{P}{E}$ gleich 1 oder ein einfaches Vielfache oder Bruchteil der Einheit ist. Für $\frac{P}{E} = 1$ ist die Lösung normal, ist 2, 3, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ normal je nachdem das Verhältnis

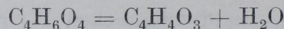
$\frac{P}{E}$ gleich 2, 3, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ ist. Zehntel und hundertstel normale Lösungen enthalten entsprechend $\frac{P}{10 E}$, $\frac{P}{100 E}$ der Substanz im Liter.

97. Bildung des Wassers aus Sauerstoffsäuren und Metallhydroxyden. In jeder Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindung können diese Elemente sich zur Bildung von Wasser vereinigen. Deswegen zersetzt die Hitze fast alle organische Körper, wie Holz, Zucker, Eiweiß usw. unter Bildung von Wasser. Ein besonders interessantes Beispiel einer Zersetzung unter Wasserbildung liefern die Sauerstoffsäuren. Wenn man z. B. trockene Borsäure $Bo(OH)_3$ auf eine Temperatur wenig höher als 100^0 erhitzt, so entwickeln sich reichlich Wasserdämpfe. Ist die Temperaturerhöhung genügend, so bildet sich eine glasige Schmelze, die von Borsäure vollständig verschieden ist. Das ist das Oxyd des Bors oder Borsäureanhydrid.

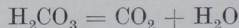


Eine Säure, die die Bestandteile des Wassers eingeblüht hat, nennt man ein Anhydrid.

Im allgemeinen kommt nur der basische Wasserstoff bei der Wasserbildung in Betracht. So enthält die Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ zwei basische Wasserstoffatome; beim Erhitzen zerfällt sie in ein Molekül Wasser und Bernsteinsäureanhydrid (die Anhydride tragen den Namen der Säuren, von denen sie abstammen).



Alle Säuren zerfallen nicht gleich leicht in Wasser und Anhydrid, einige schon bei gewöhnlicher Temperatur wie Kohlensäure H_2CO_3 . Diese Säure ist als solche unbekannt. Sie zerfällt sofort von selbst, wenn sie bei einer Reaktion entsteht.



Alle Sauerstoffsäuren werden durch die Wärme zersetzt mit Ausnahme der Metaphosphorsäure HPO_3 . Daraus dürfen wir aber nicht schließen, daß man alle Anhydride durch Einwirkung der Wärme auf die entsprechende Säure erhalten kann. Die eben besprochene Reaktion ist nämlich eine reversible, die Anhydride suchen sich mit Wasser zu vereinigen, um Säuren zu bilden. Wärme begünstigt die Zerlegung der Säuren; Temperaturerniedrigung die umgekehrte Reaktion.

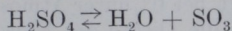
Die meisten Anhydride verbinden sich mehr oder weniger lebhaft mit Wasser. Bei dem Schwefelsäureanhydrid ist dieser Vorgang sehr heftig, langsam bei dem Borsäureanhydrid.

98. Bei der Darstellung der Anhydride durch Einwirkung der Wärme auf die Säuren sind mehrere Fälle zu unterscheiden.

1. Die Zersetzung der Säure geht bei einer Temperatur vor sich, bei der das Wasser nicht flüchtig ist, wohl aber das Anhydrid. Das beobachten wir bei den Säuren, die bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen und deren Anhydride gasförmig sind, wie Kohlensäure H_2CO_3 , schweflige Säure H_2SO_3 . Die Trennung des Wassers

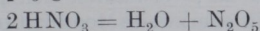
und des Anhydrids geht infolge der Verschiedenheit ihres physikalischen Zustands vor sich, das Anhydrid wird frei und kann so dargestellt werden.

2. Das Wasser ist bei der Zersetzungstemperatur flüchtig, das Anhydrid nicht. Die Trennung geht auf physikalischem Wege vor sich, und die Zersetzungsprodukte können sich nach der Abkühlung nicht wieder vereinigen. So steht es für die Säuren, deren Anhydride glühbeständig sind wie die Borsäure.
3. Wasser und Anhydrid sind beide bei der Zersetzungstemperatur flüchtig. Ein Beispiel dieser Art liefert die Schwefelsäure H_2SO_4 , die gegen 330° in Wasser und Schwefelsäureanhydrid zerfällt.

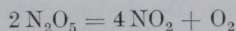


Da Wasser und Anhydrid gleichzeitig flüchtig sind, entweichen sie aus den heißen Teilen des Apparats und vereinigen sich bei dem Zusammentreffen an den kühleren Stellen wieder, um die Säure zurückzubilden. Die Erscheinung täuscht eine Verflüchtigung der Säure vor.

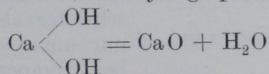
4. Das Anhydrid zerfällt bei der Zerlegungstemperatur. Das beobachtet man bei der Spaltung der Salpetersäure, die Salpetersäureanhydrid N_2O_5 geben sollte.



N_2O_5 spaltet sich aber seinerseits wieder unter Bildung von $2 \text{NO}_2 + \text{O}$.



99. Die Metallhydroxyde können gleichfalls durch die Hitze unter Bildung von Wasser und Metalloxyd gespalten werden.



Dieser Vorgang ist wieder reversibel, aber in der Mehrzahl der Fälle geht die umgekehrte Erscheinung nicht in merkbarer Größe vor sich. Da außerdem aber Metalloxyde nicht flüchtig sind, kann man das Wasser durch Verflüchtigung abscheiden und so nötigenfalls die Wiedervereinigung der Spaltungsprodukte verhindern.

Die Zersetzungstemperatur wechselt; praktisch kann sie für die Hydroxyde der Alkalien und des Baryums nicht erreicht werden, für Calciumhydroxyd liegt sie nahe an 500° . Andere Hydroxyde zerfallen im Gegenteil bei niedriger Temperatur, so Kupferhydroxyd bei 60° . Quecksilberhydroxyd kennt man überhaupt nicht, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Quecksilberoxyd zerfällt.

Die einzigen Metalloxyde, die sich leicht mit dem Wasser verbinden, sind die Oxyde der Alkalien und alkalischen Erden; der Vorgang ist von einer beträchtlichen Wärmeentbindung begleitet. Die Umwandlung der anderen Oxyde in Hydroxyde kommt nicht in Betracht.

100. Eigenschaften des Wassers. Wenn weißes Licht durch eine dünne Wasserschicht hindurchgeht, so erscheint sie farblos, wird

die Dicke aber beträchtlicher, so sieht man, daß das Wasser rein blau gefärbt ist. Einige Seen (Genfer See) besitzen die blaue Farbe reinen Wassers. Sind bestimmte Körper im Wasser gelöst oder suspendiert, so verändert sich die Eigenfarbe. Die Eisenverbindungen und Huminsubstanzen spielen in der Richtung eine besondere Rolle, indem sie die natürlichen Wasser grün oder braun gefärbt erscheinen lassen.

Das Wasser besitzt bei 4° seine größte Dichte; diese Dichte des Wassers bei 4° ist bekanntlich als Einheit gewählt. Bei 0° beträgt die Dichte 0,999868, bei 15° 0,999106, bei $17,5^{\circ}$ 0,998713, bei 100° 0,95838.

Das Wasser gefriert bei 0° unter Atmosphärendruck; es vergrößert auch sein Volumen, da die Dichte des Eises nur 0,916 beträgt. Steigt der Druck, so sinkt der Erstarrungspunkt. Bei 0° schmilzt das Eis bei genügend starkem Druck, um von neuem zu erstarren, wenn der Druck aufhört (Erscheinung des Wiedergefrierens, der Gletscherbewegungen).

101. Man weiß jetzt, daß festes Wasser, also Eis, in drei Modifikationen vorkommt (Tammann). Die eine, das gewöhnliche Eis, Eis α , leichter als Wasser, schmilzt unter einem Druck von 2200 kg auf den Quadratcentimeter bei -22° , verwandelt sich jedoch bei diesem Druck und dieser Temperatur in eine zweite Modifikation, die dichter als Wasser ist und deren Schmelzpunkt mit dem Druck ansteigt. Sie sei als Eis β bezeichnet.

Bei $-22,4^{\circ}$ und beim Druck von 2230 kg verwandelt sich das gewöhnliche Eis in eine dritte Modifikation, die ebenfalls dichter als Wasser ist, das Eis γ , die der zweiten sehr ähnlich, aber bisher noch nicht genügend erforscht ist. Diese beiden Modifikationen des Eises, die

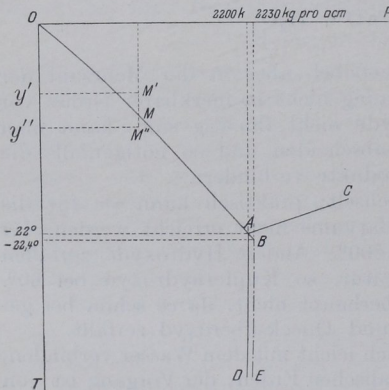


Fig. 14.

schwerer als Wasser sind, können nur unter sehr hohem Druck und bei Temperaturen unter -17° bestehen.

Da jedoch die Geschwindigkeit der Umsetzung mit der Temperatur abnimmt, kann das Eis β unter atmosphärischem Druck bei -120° bestehen.

Eine Verbindung kann also eine Erscheinung aufweisen, die der Allotropie der Elemente gleich ist, und in mehreren Erscheinungsformen auftreten, die physikalisch und manchmal auch chemisch vollständig verschieden sind. Man nennt diese Erscheinung Dimorphismus.

102. Die Änderungen der Schmelzpunkte der zwei Modifikationen des Eises mit dem Druck gibt Figur 14 graphisch wieder.

Die Kurve OA stellt die Schmelzpunkte des gewöhnlichen Eises dar, die Kurve AC die des Eises β . Ein Punkt M der Kurve gibt also Temperatur und Druck, bei dem Eis und Wasser nebeneinander bestehen können, ein System bilden, das nicht von selbst sich zu verändern bestrebt ist, sich also im stabilen Gleichgewicht befindet. Wird eine der Koordinaten des Punktes M geändert, etwa die Temperatur, so verschiebt sich M nach M' oder M'' . Bei höherer Temperatur Oy' wird das Eis schmelzen und alles in den flüssigen Zustand übergehen; bei niedriger Temperatur Oy'' wird die Flüssigkeit gefrieren, die ganze Masse nur aus Eis bestehen. Die Kurve OAC ist also der geometrische Ort der Umwandlungspunkte des Wassers in Eis und umgekehrt. Alle über der Kurve OAC liegenden Punkte haben Koordinaten, für die das flüssige Wasser allein das stabile Gleichgewicht bedeutet; alle darunter liegenden gehören dem Bereich des Drucks und der Temperatur an, bei denen Eis beständig ist. Die Kurve AD teilt diesen Raum in zwei Teile. OAD ist die Zone der Beständigkeit des gewöhnlichen Eises; der von Kurve AB und AC begrenzte Teil die des Gleichgewichtszustandes von Eis β . AD ist beiden Zonen gemeinsam, gibt also Temperatur und Drucke an, bei denen beide Modifikationen des Eises nebeneinander bestehen können. Sie ist also der geometrische Ort der Umwandlungspunkte der einen Modifikation in die andere.

Punkt A nimmt einen ganz besonderen Platz ein, der allen drei Zonen gemeinsam ist, durch seine Ordinate erfüllt er die Bedingungen für das Nebeneinanderbestehen von Wasser und den beiden Eisformen α und β im Gleichgewichtszustande. Es ist also ein dreifacher Punkt. Dasselbe findet für Punkt B statt; bei der durch ihn festgelegten Temperatur und bei diesem Druck können Eis α , γ und Wasser im Gleichgewichtszustande bestehen. Kurve BE gibt die Gleichgewichtspunkte zwischen Eis α und γ .

103. Das, was wir Gefrierpunkt einer Flüssigkeit nennen, wird ebenso durch den Treffpunkt dreier Kurven festgelegt, die drei Gleichgewichtszustände darstellen. Es ist also auch ein dreifacher Punkt. Durch ein Koordinatensystem sei die Änderung der Wasserdampfspannung mit der Temperatur dargestellt, sowohl in flüssigem wie festen Zustande (Fig. 15). EE' soll die Kurve der Dampfspannung des Wassers sein; GG' die des Eises. Beide Kurven schneiden sich im Punkt A, d. h. bei der durch diesen Punkt gegebenen Temperatur haben Eis und Wasser dieselbe Dampfspannung. Nur unter den durch Punkt A gegebenen Bedingungen können Wasser, Eis, sowie der Wasserdampf gleichzeitig bestehen. Es ist der Gefrierpunkt bei einem Druck, der der Wasserdampfspannung gleich ist. Angenommen, daß Eis und Wasser verschiedene Dampfspannungen bei dem Gefrierpunkt besäßen, so könnte

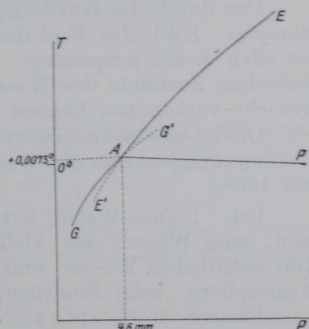


Fig. 15.

ein solches System nicht im Gleichgewichtszustande bleiben, da die Dampfspannung des Eises geringer als die des Wassers ist.

Betrachten wir ein Eisteilchen, das in Wasser von gleicher Temperatur schwimmt; das Ganze befinde sich in einem geschlossenen Gefäß. Wasser und Eis geben beide Dampf ab, bis der Raum damit gesättigt ist. Ist dies aber für Wasser erreicht, dann ist der Raum für Eis bereits übersättigt. Ein Teil des Dampfes wird sich also verdichten und in festem Zustand übergehen, bis die Dampfspannung auf die des Eises gesunken ist. Da jetzt die Atmosphäre für Wasser nicht mehr gesättigt ist, wird ein Teil davon verdampfen. Da aber die Menge des neu entstandenen Wasserdampfes die Atmosphäre für das Eis wieder übersättigt, wird sie sich sofort auf dieses niederschlagen. Man sieht daraus, daß der ganze Vorgang erst dann sein Ende finden wird, wenn das ganze Wasser durch Verdunstung resp. Kondensation in Eiszustand übergegangen ist. Durch dieselbe Überlegung würde man finden, daß die Dampfspannung des Eises nicht höher als die des Wassers sein kann. Sie beträgt 4,6 mm bei $+0,0073^{\circ}$.

Unter höherer Dampfspannung kann Eis nicht bestehen. Der Teil AG' der Kurve gibt ein derartig unbeständiges Gleichgewicht wieder, das nie verwirklicht werden konnte. Preßt man Dampf zusammen, so verflüssigt er sich bis zum vollständigen Verschwinden, indem während der Verflüssigung der Druck sich konstant erhält. Ist die Verflüssigung vollständig, so verursacht die äußere Kraft, die das Volumen zu verkleinern bestrebt ist, eine Vergrößerung des Druckes, die nun die Verflüssigung des Eises verursacht (vgl. 102).

Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes des Eises vom Drucke wird durch die Kurve AP dargestellt (Kurve AO in Figur 14). Es ist die Kurve der Gleichgewichtszustände zwischen Wasser und Eis.

Der durch die Kurve EAG begrenzte Raum ist der des Wasserdampfes, EAP das Feld des Wassers, GAP das des Eises. Punkt A ist allen dreien gemeinsam, also der einzige, in dem die drei physikalischen Zustände des Wassers gleichzeitig nebeneinander im Gleichgewicht vorkommen können.

Die latente Schmelzwärme des Eises ist 79,91 Kalorien, die latente Verdampfungswärme des Wassers 606,5 Kalorien bei 0° , 536,7 Kalorien bei 100° .

104. Reines Wasser hat einen faden Geschmack; um trinkbar zu sein, muß Wasser eine kleine Menge kohlensauren Kalks enthalten. Die natürlichen Wässer sind nicht rein; beim Durchgang durch die Atmosphäre, beim Eindringen in den Boden lösen die Regenwässer verschiedene Stoffe auf, wie Kohlensäureanhydrid, kohlensauren Kalk, organische Bestandteile usw. Meerwasser enthält außerdem größere Salzungen (3,5 %).

Wasser wird durch Destillation gereinigt. Diese Operation wird in einer Destillierblase ausgeführt (Fig. 16). Wasser wird im Kessel B zum Sieden erhitzt. Der Dampf strömt durch den Helm A in die Schlange D, die in einem Behälter abgekühlt wird, in dem ständig kaltes Wasser fließt. Der Dampf verdichtet sich, und das Wasser fließt bei O aus.

Der Kaltwasserstrom, der im Abkühlungsgefäß fließt, tritt unten ein, so daß das warme, daher leichtere Wasser durch den oberen Abfluß auströmt. Die ersten Anteile des Destillates, die die im Wasser aufgelösten gasförmigen Verunreinigungen enthalten, verwirft man.

Die Darstellung absolut reinen Wassers ist schwierig; die Destillation muß in einem Apparat aus Silber oder Platin vorgenommen werden.

Die Reinheit des Wassers erkennt man an seinem elektrischen Widerstand. Reines Wasser leitet den Strom so gut wie gar nicht, sein spezifischer Widerstand beträgt 4×10^{10} Ohm. Die geringsten Spuren gelöster Verunreinigungen verringern den Widerstand recht erheblich.

105. Chemische Eigenschaften des Wassers. Wasser ist ein neutraler Körper, dessen chemische Wirksamkeit wenig hervortritt. Aus dem Grunde bildet es ein Auflösungsmittel ersten Ranges, das am meisten von allen benutzt wird.

106. Wasser ist sehr beständig, wird aber bei der Schmelztemperatur des Platins zum Teil in seine Bestandteile zerlegt (vgl. 67). Platin schmilzt im Knallgasgebläse, in dem eine Mischung von Wasserstoff und

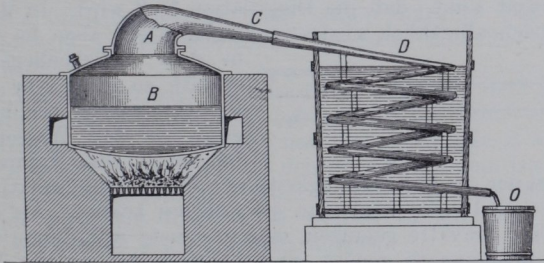
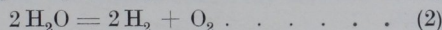


Fig 16.

Sauerstoff verbrennt. Die Temperatur des geschmolzenen Platins liegt also unter der der Flamme des Knallgasgebläses. Daraus schließt man, daß Wasser bei einer Temperatur zerlegt werden kann, die unter der der Flamme liegt, in der es sich bildet. Folglich müssen in dieser Flamme zwei Reaktionen gleichzeitig vor sich gehen, die aber einander entgegengesetzt sind, und die man durch die Gleichungen darstellen kann:



Die erste entwickelt Wärme, die zweite verbraucht Energie. Je höher die Temperatur wird, desto mehr tritt Reaktion 2 in den Vordergrund, die Umwandlung 1 wird im Gegenteil durch Temperaturerniedrigung begünstigt. Die exothermische Reaktion birgt also in sich selbst eine Ursache der Verlangsamung: nämlich die dabei entwickelte Wärme; ebenso steht es für die endothermische Umsetzung (2),

die infolge der dadurch hervorgerufenen Temperaturerniedrigung bald ihre Grenze erreicht.

Diese beiden entgegengesetzten Reaktionen führen einen Gleichgewichtszustand herbei, in dem die Bestandteile Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff sind. Je höher die Temperatur steigt, desto mehr schreitet die Zersetzung des Wassers vor; je mehr sie sinkt, desto geringer werden die Mengen freien Wasserstoffs und Sauerstoffs, unter 1000° werden sie tatsächlich Null. Der Gleichgewichtszustand ändert sich also mit der Temperatur; bei niedriger Temperatur bildet Wasser den Gleichgewichtszustand des Systems; bei einer bisher noch nicht erreichten hohen Temperatur stellt Knallgas im Gegenteil den Gleichgewichtszustand dar.

Diese Änderung des Gleichgewichtszustandes, die durch Änderungen der Temperatur verursacht wird, und derzufolge eine Verbindung mehr oder weniger vollständig zerlegt wird, wenn die Temperatur steigt, sich wieder vereinigt, wenn die Temperatur sinkt, ist unter dem Namen Dissoziation bekannt.

Man wird kein Knallgas bekommen, selbst wenn man Wasserdampf durch eine auf 3000° erhitzte Röhre durchströmen läßt. Denn die gasförmigen Produkte der Zersetzung werden bei dem Austritt aus dem Apparat einen Teil durchströmen, in dem die Temperatur allmählich soweit sinkt, daß die Dissoziation Null wird. In diesem Teil werden sie sich allmählich wieder vereinigen. Geht aber die Abkühlung

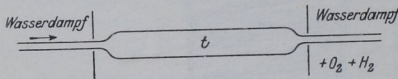


Fig. 17.

in dem zwischenliegenden Abschnitt so rasch vor sich (vgl. Fig. 17), rascher als ihre Vereinigung, so daß Wasserstoff und Sauerstoff eine Temperatur er-

reichen, bei der die Geschwindigkeit ihrer Verbindung praktisch gleich Null wird (vgl. 13), so wird man sie isolieren können. Als erstem ist es St. Claire Deville gelungen, eine geeignete Anordnung zu finden, die diesen Bedingungen genügt, und die nach ihm als die kaltwarme Röhre bezeichnet wird. Wird die Röhre t hoch genug erhitzt, so daß die Dissoziation merkbar wird, bleibt andererseits aber ihre Temperatur so tief, daß während der Abkühlungszeit die gasförmigen Produkte nicht die Zeit finden, sich in merkbarer¹⁾ Menge zu vereinigen, regelt man ferner die Geschwindigkeit des Dampfstroms angemessen, so entweichen der Röhre die Produkte der Zersetzung und das nicht dissoziierte Wasser in dem Verhältnis, in dem die Körper in dem gleichmäßig erhitzten Teil sich befanden.

Nernst hat so bei dem Arbeiten zwischen 1100° und 1300° bestimmt, daß bei 1207° die Menge des dissoziierten Wassers $0,0189\%$ beträgt.

Mit Hilfe von Formeln aus der Thermodynamik kann man aus diesem Ergebnis die Dissoziationskoeffizienten bei verschiedener Temperatur ableiten. Die nachstehende Tabelle bringt einige Werte dieses Dissoziationskoeffizienten für die absolute Temperatur ($t + 273$) zwischen 1000° und 2500° und unter Atmosphärendruck.

¹⁾ Die teilweise Wiedervereinigung ist um so größer, je höher die Temperatur.

Absolute Temperatur	Dissoziationskoeffizient
1000	0,000000311
1200	0,0000891
1500	0,000219
1800	0,0019
2000	0,0056
2500	0,0343.

Man sieht daraus, daß selbst bei hoher Temperatur die Dissoziation des Wassers nicht bedeutend ist. Selbst in der heißesten Flamme übersteigt die Temperatur nicht 2500 absolute Grade. Bei Atmosphärendruck vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff in diesen Flammen bis zu 97 %.

Dissoziationsgesetze.

107. Betrachten wir den einfachsten Fall einer gasförmigen Verbindung AB, die in zwei Gase A und B zerfallen kann. Alle Moleküle von AB besitzen nicht die gleiche Temperatur. Die Temperatur eines Körpers, wie wir sie vermittelt des Thermometers messen, ist nur die Mitteltemperatur aller seiner Moleküle (vgl. 34). Wir wollen nun die Temperatur soweit steigern, daß die Dissoziation merkbar wird.

Diese Dissoziation oder teilweise Zerlegung unter dem Einfluß der Wärme wird dadurch verursacht, daß eine gewisse Zahl von Molekülen die Zersetzungstemperatur erreicht hat; sie zerfallen in A und B. Die Moleküle A und B bewegen sich in dem Raum, der dem Gassystem zur Verfügung steht, und auf ihrer Bahn treffen sie andere Moleküle und ändern ihre lebendige Kraft. Sie werden so auf eine Temperatur kommen, bei der sie sich vereinigen können.

Wenn aber die Moleküle A und B lebendige Kraft verloren haben, müssen sie sie natürlich an andere abgegeben haben; neue Moleküle von AB werden so die Zerlegungstemperatur erreichen und sich in A und B spalten.

Zu Beginn des Versuchs beträgt die Zahl der Moleküle AB ein Maximum, die der Moleküle A und B ist gleich Null. Allmählich vermehren diese sich aber, folglich vergrößert sich auch die Möglichkeit eines Zusammentreffens. Die Wahrscheinlichkeit einer Wiederbildung von AB wird also anwachsen; sie wird um so größer, je mehr Moleküle B in der Raumeinheit ein Molekül A finden wird und umgekehrt, d. h. sie ist proportional der Konzentration der Moleküle A und B, also ihrem Produkt.

(Die Konzentration eines Körpers bedeutet seine in der Einheit des Raumes enthaltene Menge. Der Begriff der molekularen Konzentration ist für den Chemiker sehr wichtig; er bedeutet die in der Einheit des Raumes enthaltene Zahl der Moleküle. Meistens wird der Ausdruck Konzentration einfach in diesem Sinne verstanden; so soll er auch hier angewendet werden.)