

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. —

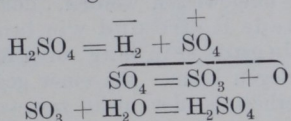
Will man ein Element gewinnen, so stehen uns dafür 2 Verfahren zur Verfügung: 1. Die Zerlegung einer seiner Verbindungen, 2. sein Ersatz durch ein aktiveres Element in einer seiner Verbindungen.

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:

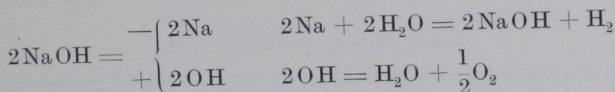


Die Schwefelsäure wird also am positiven Pol auf Kosten des Wassers neu gebildet, und den Wasserstoff und Sauerstoff können wir genau in dem Verhältnis aufsammeln, in dem sie im Wasser enthalten sind, während dessen Menge ständig abnimmt.

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).

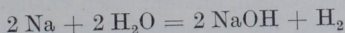
Man kann auch eine Lösung von Ätznatron elektrolysieren. In diesem Fall wird das Natriumhydroxyd zerlegt. Das Natrium erscheint am negativen Pol.

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. —

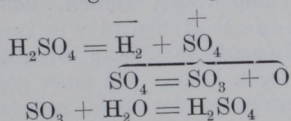
Will man ein Element gewinnen, so stehen uns dafür 2 Verfahren zur Verfügung: 1. Die Zerlegung einer seiner Verbindungen, 2. sein Ersatz durch ein aktiveres Element in einer seiner Verbindungen.

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:

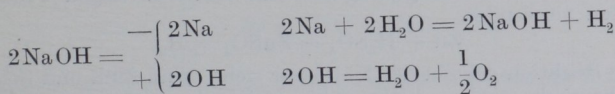


Die Schwefelsäure wird also am positiven Pol auf Kosten des Wassers neu gebildet, und den Wasserstoff und Sauerstoff können wir genau in dem Verhältnis aufsammeln, in dem sie im Wasser enthalten sind, während dessen Menge ständig abnimmt.

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).

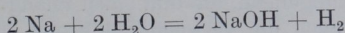
Man kann auch eine Lösung von Ätznatron elektrolysieren. In diesem Fall wird das Natriumhydroxyd zerlegt. Das Natrium erscheint am negativen Pol.

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.

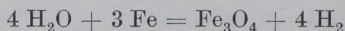
Darstellung des Wasserstoffs durch Verdrängung. Metalle von stark ausgeprägter metallischer Natur können das Wasser zersetzen. Die Alkalimetalle verdrängen in der Kälte die Hälfte des Wasserstoffs des Wassers.



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).

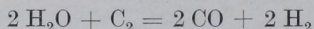
Zink und Magnesium wirken auf das Wasser bei 100° ein. Eisen ebenso bei Rotglut.



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.

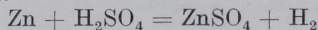
Es muß darauf hingewiesen werden, daß, wie lang auch die das Eisen enthaltene Röhre und wie langsam auch die Strömung des Wasserdampfs sein mag, man nie das Wasser vollständig durch das Eisen zerlegen kann. Bei einer gegebenen Temperatur des Ofens kann das Verhältnis der nicht zersetzten Wasserdampfmenge 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-

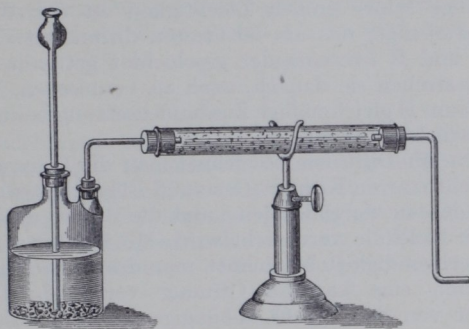
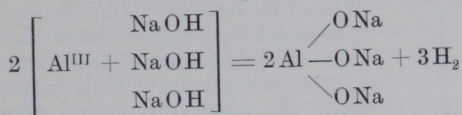


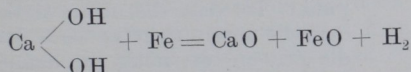
Fig. 9.

röhre des Entwicklungsgefäßes dient dazu, neue Mengen Schwefelsäure zuzusetzen.

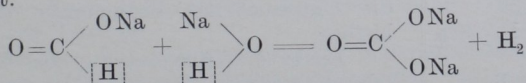
70. Darstellung des Wasserstoffs aus Basen. In gewissen Metallhydroxyden läßt sich der Wasserstoff durch Metalle ersetzen, so durch Zink, Eisen und vor allem Aluminium. Dieses Metall wirkt in der Kälte auf eine Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd ein und gibt dabei Wasserstoff nach folgender Gleichung:



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.

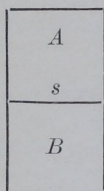


Fig. 10.

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,

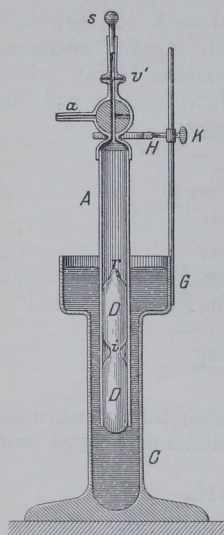


Fig. 11.

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

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

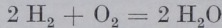
73. Infolge seiner großen Diffundierbarkeit durchdringt der Wasserstoff sehr leicht poröse Wände, was seine Verwendung für die Füllung der Luftballons schwieriger gestaltet als die jedes anderen Gases. Nicht bloß poröse Wände sind für Wasserstoff durchgängig; auch gewisse Metalle, wie Platin, Palladium, 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:

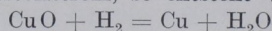


Läßt man trockenen Wasserstoff unter einer Glasglocke verbrennen, so sieht man, wie deren Wände sich mit einem reichlichen Beschlag bedecken und bald rieseln Wassertröpfchen herab, die man auffangen kann. So führt man die Synthese des Wassers aus.

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 Grenz- zustand führen. Ein chemischer Vorgang, der in dem einen oder um- gekehrten 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 rever- siblen 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 Entstehungs- zustand (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.

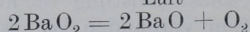
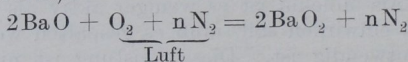
Sauerstoff (Oxygenium) O₂.

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 zusammengedrückst. In dieser Form kommt er in den Handel. Das regenerierte Baryumoxyd kann fast unbeschränkt oft benützt werden.