

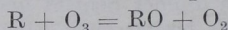
beständiger erscheinen läßt. Daher muß man, wenn man die Bildung des Ozons bei sehr hoher Temperatur untersucht, die Bildungstemperatur sehr schnell herabsetzen, damit die Zersetzungsgeschwindigkeit klein wird; die Geschwindigkeit der Abkühlung muß größer sein als die der Zersetzung bei der zwischenliegenden 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.

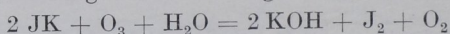
Das Ozon kann als ein gewöhnliches Sauerstoffmolekül angesehen werden, an das außerdem noch ein Sauerstoffatom gebunden ist, dessen Bindung unvollständig ist, und das danach strebt, sich von dem Molekül zu trennen.

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 H<sub>2</sub>O.

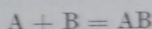
Molekulargewicht 17,88 (18).

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.

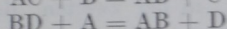
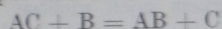
Wasser stellt man nie besonders dar; aber in theoretischer Hinsicht ist es sehr wichtig, die verschiedenen Bildungsweisen dieser Verbindung zu kennen.

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

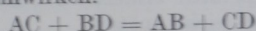
1. Besteht er aus zwei Elementen, durch ihre direkte Vereinigung:



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

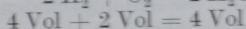
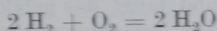


3. Durch gegenseitige Umsetzung oder Austausch. Man läßt eine den Körper A enthaltende Verbindung auf eine andere B enthaltende einwirken.



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.



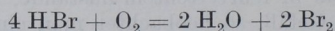
Erhitzt man ein bekanntes Gewicht von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom und fängt das gebildete Wasser in gewogenen Apparaten auf, die wasserdampfbindende Körper enthalten, so ist die Gewichtszunahme  $Q$  der absorbierenden Apparate gleich dem gebildeten Wasser. Die Verringerung des Gewichts des Kupferoxyds  $P$  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:

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

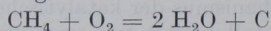
Diese Feststellungen haben dazu gedient, das Atomgewicht des Sauerstoffs zu bestimmen (vgl. 41).

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

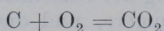
2. Man läßt Sauerstoff auf eine Wasserstoff enthaltende Verbindung einwirken.



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  $\text{CH}_4$ . Es oxydiert sich nach der Gleichung



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



92. Wasserbildung durch doppelte Umsetzung. In der Gleichung



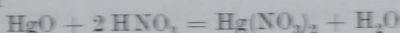
bedeute AB Wasser, AC eine wasserstoffhaltige Verbindung, BD ein Oxyd. AC wird hauptsächlich eine Verbindung sein, in der der Wasserstoff sich leicht austauscht, z. B. eine Säure, deren Wasserstoff leicht durch Metalle ersetzt wird; BD ist dann ein Metalloxyd, also eine Base. So etwa



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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\frac{1}{3}$  Molekül Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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 $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\frac{98}{3}$	= 32,7	„ „ „ „ „	„ Phosphorsäure $\text{H}_3\text{PO}_4$
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

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

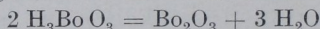
Man sieht ohne weiteres, daß man auch umgekehrt vorgehen und eine Basis mit Hilfe einer titrierten Säure bestimmen kann.

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

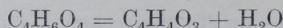
$\frac{P}{E}$  gleich 2, 3,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  ist. Zehntel und hundertstel normale Lösungen enthalten entsprechend  $\frac{P}{10 E}$ ,  $\frac{P}{100 E}$  der Substanz im Liter.

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.

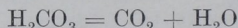


Eine Säure, die die Bestandteile des Wassers eingeblüht hat, nennt man ein Anhydrid.

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.

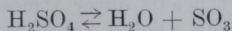
Die meisten Anhydride verbinden sich mehr oder weniger lebhaft mit Wasser. Bei dem Schwefelsäureanhydrid ist dieser Vorgang sehr heftig, langsam bei dem Borsäureanhydrid.

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

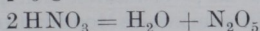
und des Anhydrids geht infolge der Verschiedenheit ihres physikalischen Zustands vor sich, das Anhydrid wird frei und kann so dargestellt werden.

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die gegen  $330^\circ$  in Wasser und Schwefelsäureanhydrid zerfällt.

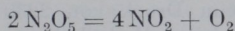


Da Wasser und Anhydrid gleichzeitig flüchtig sind, entweichen sie aus den heißen Teilen des Apparats und vereinigen sich bei dem Zusammentreffen an den kühleren Stellen wieder, um die Säure zurückzubilden. Die Erscheinung täuscht eine Verflüchtigung der Säure vor.

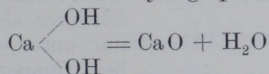
4. Das Anhydrid zerfällt bei der Zerlegungstemperatur. Das beobachtet man bei der Spaltung der Salpetersäure, die Salpetersäureanhydrid  $\text{N}_2\text{O}_5$  geben sollte.



$\text{N}_2\text{O}_5$  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  $500^\circ$ . Andere Hydroxyde zerfallen im Gegenteil bei niedriger Temperatur, so Kupferhydroxyd bei  $60^\circ$ . 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 Wässer grün oder braun gefärbt erscheinen lassen.

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

Das Wasser gefriert bei  $0^{\circ}$  unter Atmosphärendruck; es vergrößert auch sein Volumen, da die Dichte des Eises nur 0,916 beträgt. Steigt der Druck, so sinkt der Erstarrungspunkt. Bei  $0^{\circ}$  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  $\alpha$ , leichter als Wasser, schmilzt unter einem Druck von 2200 kg auf den Quadratcentimeter bei  $-22^{\circ}$ , 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  $\beta$  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  $\gamma$ , die der zweiten sehr ähnlich, aber bisher noch nicht genügend erforscht ist. Diese beiden Modifikationen des Eises, die schwerer als Wasser sind, können nur unter sehr hohem Druck und bei Temperaturen unter  $-17^{\circ}$  bestehen.

Da jedoch die Geschwindigkeit der Umsetzung mit der Temperatur abnimmt, kann das Eis  $\beta$  unter atmosphärischem Druck bei  $-120^{\circ}$  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.

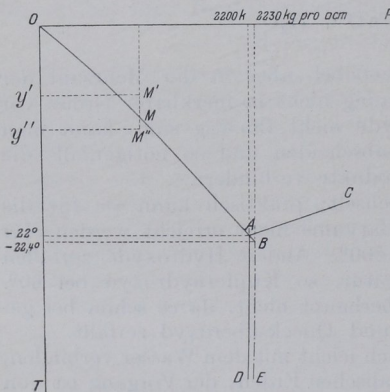


Fig. 14.

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  $\beta$ . 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  $\beta$ . 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  $\alpha$  und  $\beta$  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  $\alpha$ ,  $\gamma$  und Wasser im Gleichgewichtszustande bestehen. Kurve BE gibt die Gleichgewichtspunkte zwischen Eis  $\alpha$  und  $\gamma$ .

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

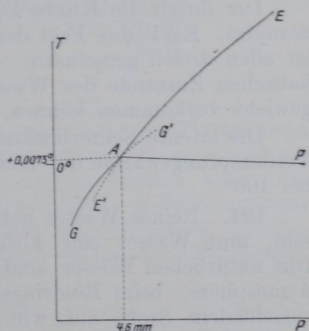


Fig. 15.

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  $0^{\circ}$ , 536,7 Kalorien bei  $100^{\circ}$ .

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 Salz mengen (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  $4 \times 10^{10}$  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

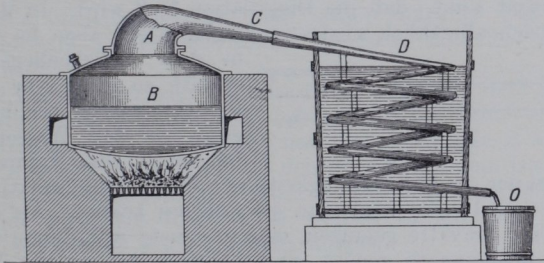
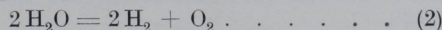
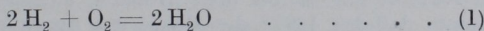


Fig 16.

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  $1000^{\circ}$  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  $3000^{\circ}$  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

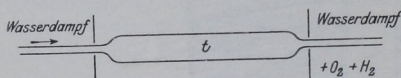


Fig. 17.

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 merkbarer<sup>1)</sup> 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  $1100^{\circ}$  und  $1300^{\circ}$  bestimmt, daß bei  $1207^{\circ}$  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  $1000^{\circ}$  und  $2500^{\circ}$  und unter Atmosphärendruck.

<sup>1)</sup> 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.)