

jenigen Wasserstoffverbindungen bezeichnen muss, deren Wasserstoff durch Metalle unter Bildung von Salzen vertretbar ist; eine ganz entsprechende Definition lässt sich auch für „Basen“ geben, deren „Radical“ [meist das Metallatom; beim Ammoniak die Gruppe (NH_4)] den Wasserstoff der Säuren unter Salzbildung zu ersetzen vermag.

2. Wasserstoff.

$\text{H} = 1.008$ (wenn $\text{O} = 16.000$).

Der Wasserstoff, ein luftförmiges brennbares Element, das bei der Einwirkung von Eisen, Zink und anderen Metallen auf viele wässerige verdünnte Säuren als eigenthümliche Gasart entweicht, wurde schon von Paracelsus im 16. Jahrhundert beobachtet, anfänglich jedoch wie sämmtliche Gase nur für eine in besonderer Weise verunreinigte Luftart gehalten; als eine von der Luft durchaus verschiedene Substanz erkannte ihn erst Cavendish 1766.

In freiem Zustande findet sich der Wasserstoff auf der Erde nur ausnahmsweise, so in vulcanischen Gasen, sowie bei der Zerstörung organischer Substanzen durch Fäulniss oder trockene Destillation (Leuchtgas); in gewaltigen Mengen tritt er dagegen in der Photosphäre der Sonne und anderer Fixsterne auf.

Den Namen Wasserstoff oder Hydrogenium (Wassererzeuger, von ὕδωρ, Wasser und γεννάω, erzeuge) hat das Element daher erhalten, dass es in Verbindung mit Sauerstoff das Wasser bildet; in dieser wichtigsten Verbindung des Wasserstoffs sind neben 88.81 Procent Sauerstoff 11.19 Procent Wasserstoff enthalten.

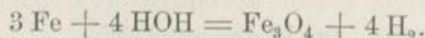
Man betrachtet die kleinsten Theilchen des Wassers, seine Molecüle, als eine Verbindung von 2 Wasserstoffatomen mit einem Sauerstoffatom und formulirt dieselben sonach HOH oder OH_2 oder H_2O . In weit geringerer Verbreitung findet sich der Wasserstoff auch in Vereinigung mit Stickstoff als Ammoniak NH_3 , sowie in Verbindung mit Kohlenstoff in einfachster Form als Sumpfgas oder Grubengas CH_4 , in complicirteren Formen im Petroleum oder Erdöl und namentlich in allen Organismen. Durch seinen üblen Geruch kenntlich ist das aus Wasserstoff und Schwefel zusammengesetzte Gas, der Schwefelwasserstoff SH_2 .

Wie sich aus einer Betrachtung der Volumverhältnisse, nach denen Wasserstoff mit anderen Gasen z. B. mit Chlor (vgl. Chlorwasserstoff) zusammentritt und aus dem Gesetze von Avogadro: „In gleichen Gasvolumen ist eine gleiche Anzahl von Molecülen vorhanden“ ergibt (s. u.) und wie dies durch zahlreiche andere Thatsachen bestätigt wird, besteht das kleinste, im Gaszustand existenzfähige Wasserstofftheilchen (Molecül), ganz wie Sauerstoff, Chlor etc., nicht aus einem, sondern aus zwei Atomen. Man schreibt daher das Wasserstoffmolecül: H_2 . Selbst in starker Weissglut bei 1600° sind solche Molecüle H_2 noch nicht in einzelne Atome H zerfallen.

Für die Darstellung des Wasserstoffs geht man fast immer von seiner verbreitetsten Verbindung, dem Wasser, aus. Das Wasserstoffgas kann aus dem Wasser in verschiedener Weise gewonnen werden.

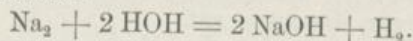
1. Zerlegung des Wassers durch Metalle.

Ohne Beihilfe von Säuren wird das Wasser zersetzt, wenn man dasselbe in Dampfform durch eine glühende eiserne Röhre leitet, die mit kleinen Eisenstücken (Nägeln, Draht u. s. f.) gefüllt ist. Das Eisen geht hierbei in magnetisches Eisenoxyd über (s. Fig. 9), indem Wasserstoffgas in regelmässigem Strome entweicht:



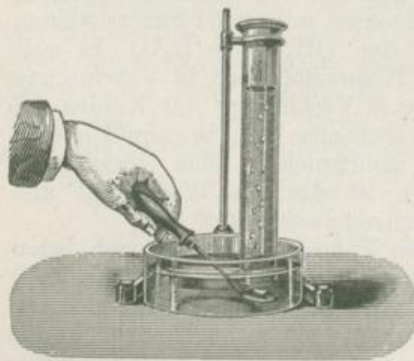
Da das Eisenoxyd seinerseits durch Wasserstoff zu metallischem Eisen und Wasser reducirt wird, gehört die Reaction zu den sogenannten umkehrbaren Reactionen, bringt man daher Eisen mit Wasserdampf in Berührung, dann tritt oberhalb 150° , wo die Einwirkung bemerkbar wird, bei jeder Temperatur ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den 4 Gliedern der Gleichung ein.

Am energischsten zerlegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalimetalle, namentlich Kalium und Natrium. Um diesen Vorgang zu zeigen, wählt man gewöhnlich das letztere Metall, dessen Verwendung ungefährlich ist, wenn man es in völlig blanken, erbsengrossen Stücken benutzt, die auf Wasser geworfen alsbald zu einer Kugel schmelzen und unter lebhafter Gasentwicklung auf der Wasseroberfläche herum rotiren:



Man kann den sich entwickelnden Wasserstoff leicht sammeln, wenn man das Natriumstückchen in ein Drahtnetz einwickelt und dieses mit einer Zange unter einen umgekehrten, mit Wasser gefüllten und in eine Wasserwanne eingehängten Cylinder bringt (Fig. 7). Man kann auch

Fig. 7.



die Natriumstückchen mit Fliesspapier umwickelt rasch unter das Wasser und den zum Auffangen des Wasserstoffs bestimmten Cylinder drücken.

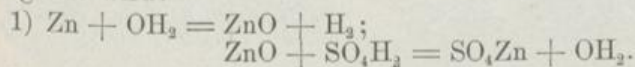
Schwächer und zugleich regelmässiger als die Alkalimetalle wirken deren Amalgame, wie Natriumamalgam (s. d.), auf Wasser ein. Auch die Erdalkalimetalle zersetzen sich mit Wasser noch lebhaft unter Wasserstoffentwicklung, Magnesium dagegen erst oberhalb 70° und Zink bei schwacher Rothglut. Ohne Einwirkung sind nur die edleren Metalle.

2. Wasserstoff durch Zerlegung wässriger Säuren.

Das Wasserstoffgas kann aus dem Wasser, seiner beständigen Sauerstoffverbindung, in mehrfacher Weise gewonnen werden. Säuert man Wasser mit 5–10 Procent Schwefelsäure an, so vermag man die Lösung leicht durch den galvanischen Strom zu zerlegen; am negativen Pol (gewöhnlich einem Platinblech) scheidet sich der Wasserstoff, am positiven Pole der Sauerstoff ab. Nimmt man als positiven Pol eine

amalgamirte Zinkplatte, so hält diese den Sauerstoff vollständig zurück, indem sie sich oxydirt, und es wird dann überhaupt nur Wasserstoffgas entwickelt (vgl. Elektrolyse des Wassers).

Die Zerlegung des angesäuerten Wassers, also verdünnter wässriger Schwefelsäure oder Salzsäure, erfolgt durch Zink oder Eisen, besonders wenn diese geringe Beimischungen enthalten, mit der grössten Leichtigkeit auch ohne Zuleitung eines galvanischen Stroms. Sehr reines Zink und reine verdünnte Schwefelsäure sind am meisten zur Darstellung von reinem Wasserstoff zu empfehlen, indessen vollzieht sich die Gasentwicklung hier nur äusserst langsam, indem das Zink sofort von einer sehr dünnen schützenden Wasserstoffschicht bedeckt wird; beschleunigen kann man den Process dann aber durch Zugabe von etwas Platinblech oder einigen Tropfen Platin-, oder Kobalt-, oder Nickellösung. Diese Metalle sind, wie man sich ausdrückt, elektronegativer als das Zink, und an ihnen wird deshalb der elektropositive Wasserstoff ausgeschieden, so dass die Zinkoberfläche beständig dem Angriff des Sauerstoffs und der Säure offen bleibt. Unreines Zink wird daher auch wesentlich leichter von Säuren unter Wasserstoffentwicklung gelöst, weil dann der positive Wasserstoff an den negativen Verunreinigungen ebenso entbunden wird, wie im ersteren Falle an dem zugefügten Platin. Das angesäuerte Wasser zerfällt schon mit Zink allein ganz so, wie wenn es durch den galvanischen Strom mit Platinblech als negativem und amalgamirtem Zink als positivem Pol zerlegt wird (s. o.). An das Zink geht der negative Sauerstoff und oxydirt dasselbe zu Zinkoxyd ZnO , welches sofort durch die Säure als schwefelsaures Zink oder Zinksulfat gelöst wird:



Einfacher aber unvollständig drückt man den Process gewöhnlich durch eine Endgleichung aus, die das Wasser ausser Betracht lässt:

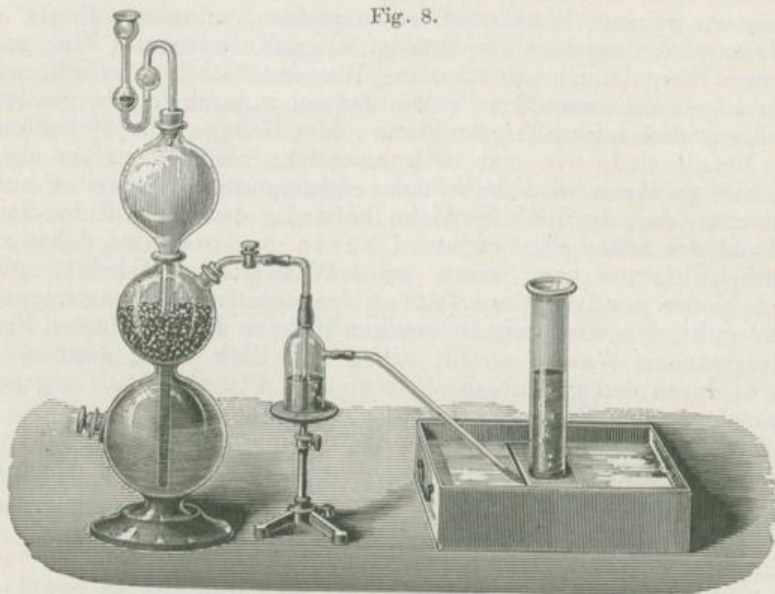


Es bietet diese Zerlegung wässriger Säuren durch Metalle den bequemsten Weg zur Darstellung des Wasserstoffs. Am einfachsten ist es, Zink oder Eisen in eine Flasche zu geben, in deren doppelt durchbohrten Kork eine Trichterröhre und ein Ableitungsrohr für das sich entwickelnde Gas eingeführt sind; durch die Trichterröhre giesst man verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zu und wiederholt dieses beim Nachlassen der Gasentwicklung so oft wie erforderlich. Die wässrige Säure muss so verdünnt sein, dass die gebildeten Salze sich im Wasser vollständig lösen können und die Metallfläche blossgelegt bleibt: conc. Schwefelsäure vermischt man daher mit acht, und conc. Salzsäure mit zwei Volumen Wasser. Erwärmt sich der Inhalt der Entwicklungsflasche in Folge des chemischen Processes zu stark, dann kühlt man dieselbe durch Einsetzen in eine bereitgehaltene Schale mit Wasser, wodurch namentlich secundäre Reduction der H_2SO_4 zu H_2S vermieden wird.

Für den Wasserstoff und viele andere Gase, die sich auf nassem Wege bei gewöhnlicher Temperatur darstellen lassen, hat man Entwicklungsapparate derart construirt, dass die Gaserzeugung in jedem Augenblick durch einfache Drehung eines Hahnes unter-

brochen werden und der Apparat dann bis zum wiederholten Gebrauch einfach stehen bleiben kann. Einer der am häufigsten benutzten Apparate ist derjenige von Kipp (Fig. 8). Zur Darstellung des Wasserstoffgases enthält derselbe in der mittleren Kugel granulirtes Zink, in der unteren die verdünnte wässerige Säure, aus der oberen Kugel, die als Reservoir dient, kann man mit Hilfe der bis auf den Boden des Apparates durchgeführten massiven Trichterröhre soviel Säure nach unten fließen lassen, dass dieselbe die untere Kugel ganz füllt und mit dem Zink der mittleren Kugel in Berührung kommt, worauf die Gasentwicklung, bei geöffnetem Hahn des seitlichen Ableitungsrohrs, alsbald

Fig. 8.



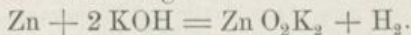
beginnt. Sobald man den seitlichen Hahn wieder schliesst, kann das sich in der mittleren Kugel bildende Gas nicht mehr aus dem Kugelapparat entweichen, drückt vielmehr auf die wässerige Säule in der unteren Kugel, so dass diese sofort von dem Zink entfernt und theilweise wieder, durch das mittlere Trichterrohr hindurch, in die obere Kugel gehoben wird: die Entwicklung ist damit auf beliebig lange Zeit unterbrochen. Die in der Figur sichtbaren, durchweg gut verschlossenen Tubulaturen dienen zur zeitweiligen Entleerung oder Füllung des Apparates.

Der aus gewöhnlichem Eisen oder Zink und rohen Säuren gewonnene Wasserstoff ist häufig noch sehr unrein. Besonders das aus kohlehaltigem Eisen gewonnene Gas enthält Kohlenwasserstoffe, die von Paraffin absorbirt werden. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Kohlendioxyd und Oxyde des Stickstoffs entfernt man daraus durch Waschen des Gases mit concentrirter Kalilauge, Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff lassen sich durch mit Silbersulfat oder Sublimatlösung getränkten Bimstein beseitigen; zuletzt lässt man das feuchte Gas, um es zu trocknen, durch eine Flasche mit concentrirter Schwefelsäure oder über festes Kalihydrat und Phosphorpentoxyd streichen.

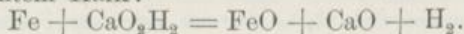
Sehr reines Wasserstoffgas erhält man durch Auflösen von Magnesium in reiner verdünnter Schwefelsäure.

3. Wasserstoff durch Zerlegung von Basen.

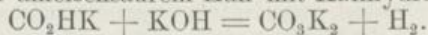
Wasserstoff lässt sich ebenfalls darstellen durch Auflösen von Zink in starker Kali- oder Natronlauge:



Das Gas entwickelt sich auch, wenn man Eisenpulver mit Kalihydrat erwärmt. Zur Gewinnung im Grossen glüht man Zink oder Eisen mit gelöschtem Kalk:



Erhitzen von ameisensaurem Kali mit Kalihydrat gibt Wasserstoff:



Der **Wasserstoff** bildet ein vollkommen durchsichtiges, farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches an der Luft oder im Sauerstoff mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser (s. d.) verbrennt. Von allen Gasen ist der Wasserstoff das leichteste: 1 Liter (= 1 Cubikdecimeter) Wasserstoff wiegt unter dem normalen Atmosphärendruck (gemessen durch eine Quecksilbersäule von 760 mm) und bei 0° unter dem 45. Breitengrade 0.089873 Gramm, oder 1 Gramm Wasserstoff füllt unter den gleichen Bedingungen einen Raum von 11.1279 Litern aus. Da 1 Liter Luft entsprechend 1.29306 Gramm wiegt, ist der Wasserstoff 14.388mal leichter als Luft; sein spezifisches Gewicht bezogen auf Luft ist nur

$$\frac{1}{14.388} = 0.0695.$$

Der Wasserstoff ist auch durch die allerstärksten Drucke oberhalb — 234°, seiner „kritischen Temperatur“, nicht condensirbar. Bei — 234° genügt ein Druck von 20 Atmosphären, um ihn zu verflüssigen, und unter dem gewöhnlichen Druck von 1 Atmosphäre siedet er bei — 243°. Nach Verflüssigung des Wasserstoffs ist nur diejenige von Helium noch nicht gelungen.

In Wasser ist der Wasserstoff wie alle schwer condensirbaren Gase nur sehr wenig löslich; von 0° bis 20° löst ein Raumtheil Wasser nur 0.0193 Raumtheile Wasserstoff auf (0.0193 nennt man den Absorptionscoefficienten des Wasserstoffs in Wasser). Beim Experimentiren kann man daher den Wasserstoff zweckmässig in einem Cylinder, der mit Wasser gefüllt und umgekehrt in eine Wasserwanne eingetaucht ist, durch Verdrängung des Wassers auffangen (Fig. 8); ebenso in einem beliebigen Gasometer (Fig. 4).

Das Funkenspectrum des Wasserstoffgases zeigt namentlich 4 helle Linien (s. d. Spectraltafel), deren Coincidenz mit 4 Fraunhofer'schen Linien die Anwesenheit sehr grosser Wasserstoffmengen auf der Sonne beweist (s. d. Abschnitt „Spectralanalyse“).

Wegen seiner Leichtigkeit lässt sich der Wasserstoff auch durch Verdrängung der Luft in einem mit der Mündung nach unten gekehrten Cylinder auffangen und in geeigneter Weise aus einem Cylinder in einen anderen überfüllen. Unter ein auf der Tarirwaage mit der Oeffnung nach unten aufgehängtes tarirtes Becherglas geleitet, hebt das leichte Wasserstoffgas die betreffende Seite der Waage sofort empor. Die Leichtigkeit des Wasserstoffs lässt sich auch durch das Emporsteigen eines damit gefüllten Kautschuk- oder Collodiumballons zeigen; mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen gehen rasch in die Höhe; bei Berührung mit einer Flamme entzünden sie sich. Nachdem bereits 1783 Wasser-

1 Maß.

Alom pmsif
kan 1. 144.300
1. 11.1279
0.89873 gmm.

stoff zur Füllung von Luftballons benutzt wurde, brauchte man später statt dessen Leuchtgas, hat sich aber neuerdings dem Wasserstoff wieder zugewendet.

Wenn sich zwei Körper, besonders Gase oder Flüssigkeiten, in einer Fläche berühren oder durch eine Membran (die Schicht eines dritten porösen Körpers) von einander getrennt sind, so treten in Folge der molecularen Kräfte und Bewegungen die kleinsten Theilchen des einen Körpers in den zweiten über, sie diffundiren in diesen. Die Diffusion ohne Membran bezeichnet man kurzweg als Diffusion, diejenige durch Membranen hindurch nennt man für Flüssigkeiten und gelöste Körper Osmose (vgl. Kieselsäure).

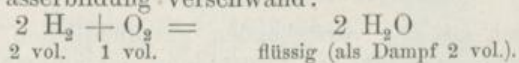
Der Wasserstoff diffundirt weit leichter durch poröse Körper, wie z. B. gebrannten Thon, als irgend ein anderes Gas. Es ist das eine Folge seiner geringen Dichtigkeit und der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Wasserstoffmoleküle durch den Raum bewegen. Man hat thatsächlich beobachtet, dass „die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase annähernd umgekehrt proportional ist den Quadratwurzeln ihrer specifischen Gewichte.“ Damit aber die Volume der durch eine Diffusionsplatte hindurchgegangenen Gase sich genau umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln ihrer specifischen Gewichte, müssen die Poren so fein sein, dass ein Hindurchströmen des Gases in Masse nicht möglich ist. Da das Sauerstoffgas etwa 16 mal schwerer ist, als Wasserstoff, ergibt sich hieraus, dass seine Diffusionsgeschwindigkeit nur etwa $\frac{1}{4}$ von derjenigen des Wasserstoffs beträgt. Ein ähnliches Verhältniss hat man auch für Luft und Wasserstoff, was man leicht zeigen kann, wenn man eine weite, etwa meterlange Glasröhre oben durch eine Gypsplatte vollkommen verschliesst, von unten mit Wasserstoffgas füllt und dann sofort in gefärbtes Wasser eintaucht: da der Wasserstoff rascher durch die Gypsplatte hindurchdiffundirt (auch wenn das Rohr oben umgebogen und die Platte nicht nach oben, sondern nach unten gerichtet ist), als die Luft in das Rohr zurückdiffundiren kann, steigt das Wasser rasch im Rohr in die Höhe. Auch durch rothglühende Bleche von Eisen, Platin und Palladium geht der Wasserstoff reichlich hindurch, was indessen mindestens theilweise darauf zu beruhen scheint, dass diese Metalle mit Wasserstoff lockere Verbindungen bilden, aus denen das Gas, auch nach der Aussenseite der Bleche, Röhren etc., leicht wieder abgegeben wird (s. Palladiumwasserstoff).

Wasser, Wasserstoffmonoxyd, H_2O .

Von den chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs ist die auffallendste und am längsten bekannte seine Brennbarkeit. Das an der Luft oder in Sauerstoffgas bei ca. 700° entstehende beständige Verbrennungsproduct ist das Wasser, das im Nachstehenden eingehend behandelt werden soll. Unter geeigneten Bedingungen lässt sich der Wasserstoff ferner mit den übrigen nichtmetallischen Grundstoffen (Metalloiden) zu Hydriden vereinigen; diese wichtigen und meist leicht flüchtigen Verbindungen werden bei den betreffenden Elementen näher besprochen werden. Aber auch mit den Metallen geht der Wasserstoff eigenthümliche Verbindungen ein, die ganz den Charakter von „Legirungen“ (Verbindungen mehrerer Metalle unter einander) besitzen. Indessen spielt schon in den ersterwähnten Hydriden der nichtmetallischen Elemente (z. B. den Säuren) der Wasserstoff vollständig die Rolle der Metalle, und kann meist auch mit der grössten Leichtigkeit durch solche ersetzt werden (Salzbildung). Somit lässt sich das chemische Verhalten des Wasserstoffs kurz als dasjenige eines bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Metalls bezeichnen, womit auch die physikalische Eigenschaft des Wasserstoffgases, unter sämtlichen Gasen das beste Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität zu haben, in Einklang steht.

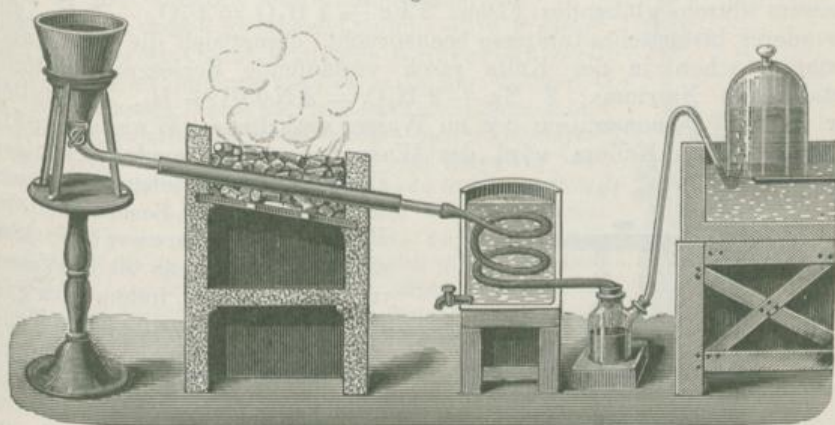
Das Wasser ist eine Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff und enthält nach den neuesten Untersuchungen

(s. u.) 88·81 pCt. Sauerstoff und 11·19 pCt. Wasserstoff. Bis zum Jahre 1781 wurde es allgemein als einfacher Körper betrachtet, als eines von den Elementen, in denen keine näheren Bestandtheile mehr anzunehmen seien. Da fand Cavendish, dass bei der Entzündung eines explosiven Gasgemisches aus 420 Volumtheilen Wasserstoff und 1000 Volumtheilen Luft der Wasserstoff mit etwa einem Fünftel der Luft sich zu Wasser verband, welches mit dem gewöhnlichen Wasser vollkommen übereinstimmte; noch entscheidender für die Zusammensetzung des Wassers war die weitere Beobachtung, dass bei der Verpuffung von 2 Volumtheilen Wasserstoff mit 1 Volumtheil Sauerstoff die gesamte Gas Mischung unter Wasserbildung verschwand:



Cavendish vermochte als Anhänger der damals schon veralteten Phlogistontheorie seine epochemachende Entdeckung nicht im Sinne der modernen Chemie so zu formuliren, wie dieses in den vorstehenden

Fig. 9.



Sätzen bereits geschehen ist. Die richtige Erklärung seiner Beobachtungen ging erst von Lavoisier aus, der 1783 die künstliche Bildung oder „Synthese des Wassers“ aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff durch Wiederholung der Versuche von Cavendish bestätigte. Umgekehrt führte Lavoisier auch eine Zerlegung in die Componenten oder „Analyse des Wassers“ aus, indem er Eisenfeile und Wasser unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke brachte, wobei sich das feinzertheilte Eisen oxydirte, während der Wasserstoff langsam entbunden wurde. Grössere Mengen von Wasserstoff erhielt er, als er Wasser in Dampfform durch einen rothglühenden eisernen Flintenlauf hindurchleitete: der Sauerstoff des Wassers verband sich mit dem Eisen zu Eisenoxyd (Fe_3O_4), und der unzersetzt durchgegangene Wasserdampf wurde in einer geeigneten Kühlvorrichtung wieder condensirt, während der entweichende Wasserstoff vorn unter einem mit Wasser gefüllten Cylinder aufgefangen werden konnte (Fig. 9). Nachdem die qualitative Zusammensetzung des Wassers keinem Zweifel mehr unterlag, wurden

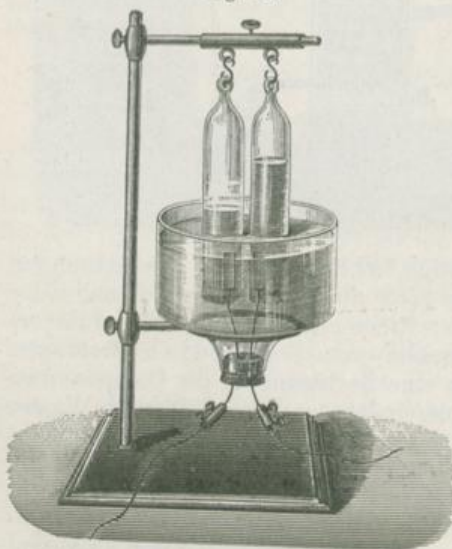
noch eine längere Zeit hindurch über die (quantitativen) Volum- und Gewichtsverhältnisse, nach denen sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbinden, nur annähernd richtige Angaben gemacht. Das Volumverhältniss der beiden gasförmigen Bestandtheile des Wassers wurde erst 1805 von Gay-Lussac und Humboldt als genau 2 Wasserstoff: 1 Sauerstoff ermittelt; für die Gewichtsverhältnisse stellten sodann die Versuche von Berzelius und von Dulong 1820 fest, dass im Wasser 88.90 Gewichtstheile Sauerstoff auf 11.10 Gewichtstheile Wasserstoff enthalten sind.

Analyse und Synthese des Wassers.

Wie sich aus den vorstehenden geschichtlichen Notizen über das Wasser ergibt, sind für die Feststellung der zusammengesetzten Natur dieses seit dem Alterthum fälschlich für einen unzerlegbaren Grundstoff angesehenen Körpers analytische und synthetische Versuche entscheidend geworden.

Während die von Lavoisier zuerst ausgeführte Zerlegung des Wassers durch glühendes Eisen: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$, ein besonderes historisches Interesse beansprucht, eignet sich die weit energischer, schon in der Kälte rasch verlaufende Zersetzung mittelst metallischen Natriums: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$, vorzüglich zur raschen Demonstration des im Wasser enthaltenen Wasserstoffs (S. 20). Durch Kalium wird das Wasser sogar mit explosionsartiger

Fig. 10.



Heftigkeit im gleichen Sinne zerlegt. Der andere Bestandtheil des Wassers, der Sauerstoff, lässt sich gesondert aus dem Wasser in Freiheit setzen, indem man gasförmiges Chlor (s. d.) zugleich mit Wasserdampf durch eine glühende Porzellanröhre leitet und den entweichenden Sauerstoff über Natronlauge auffängt; eine verdünnte Lösung des Chlors in Wasser verliert ihre grüne Farbe im Sonnenlicht allmählich unter Entwicklung von Sauerstoff in Folge einer mit der vorigen ganz gleichen Umsetzung: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$.

Während es durch chemische Reactionen nur gelingt, den einen oder den anderen der beiden Bestandtheile des Wassers auf einmal

zu isoliren, gestattet die elektrolytische Zerlegung von angesäuertem Wasser die gleichzeitige Gewinnung des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Man gibt zu diesem Zwecke Wasser, dem man etwa 10% Schwefelsäure zugesetzt hat, in eine nach oben trichterförmig sich erweiternde Glasschaale, deren Boden aus einem Stopfen gebildet wird (Fig. 10).

Der Stopfen wird von zwei Platindrähten durchsetzt, an welche man in der Glasschaale zwei Platinbleche derartig befestigt hat, dass dieselben nach der Füllung ganz in die Schwefelsäure eintauchen und einander in einer Entfernung von mindestens 2 bis 3 cm parallel so gegenüber stehen, dass jedes der beiden Bleche vollständig in eine Messröhre hineinragt.

Bringt man die beiden unten herausragenden Platindrähte mit den Polen einer vierzelligen Bunsen'schen Batterie in Verbindung, so tritt an den Platinblechen sofort eine reichliche Gasentwicklung ein. Nach kurzer Zeit nimmt man deutlich wahr, dass sich in der einen Röhre ein doppelt so grosses Gasvolum anammelt, wie in der anderen: untersucht man nun die Gase näher, so sieht man, dass sich in der einen Röhre zwei Volume Wasserstoff und in der anderen ein Volum Sauerstoff (resp. wegen dessen grösserer Löslichkeit in Wasser und wegen etwas Ozonbildung ein geringes weniger) befinden: die Componenten des zerlegten Wassers.

Die Bleche oder Drähte, aus Platin oder anderen Substanzen, welche den Ein- und Austritt des Stroms — bei der Elektrolyse einer Flüssigkeit vermitteln, nennt man nach Faraday die Elektroden (*ἑλὲς* Weg); durch die Anode tritt die positive Elektrizität ein, bei der Kathode aber aus. Den an der Anode sich abscheidenden Bestandtheil nennt man Anion, während an der Kathode das Kation ausgeschieden wird; beide Bestandtheile bezeichnet man mit dem allgemeinen Namen Jonen. Die Kationen sind die positiven Bestandtheile des zersetzten Körpers (Wasserstoff, oder Metalle), die Anionen dagegen sind selbst elektronegativ O, Cl, SO₄ u. s. w. Die Pole ziehen also stets diejenigen Jonen an, die entgegengesetzt elektrisch sind.

Will man das Gemisch der beiden Gase, das sogenannte „elektrolytische Knallgas“ zusammen auffangen, so bedient man sich eines etwas modificirten Apparates (Fig. 11). Noch genauere Resultate erhält man, wenn man für die Elektrolyse des angesäuerten Wassers eine zweischenkligke Eudiometerröhre benutzt, deren obere Enden mit gut eingeschliffenen Glashähnen versehen sind und an deren untere Krümmung eine aufwärts gebogene Kugelhöhre angeschmolzen ist. (Fig. 12). In die beiden Schenkel des U-förmigen Eudiometers sind Platinelektroden eingeschmolzen, welche durch Kupferdraht mit der Batterie verbunden werden können. Wie den obigen füllt man auch diesen Apparat mit der sehr stark verdünnten Säure, so dass er gerade bis zu den geöffneten Hähnen gefüllt ist. Man lässt nun die Zersetzung einige Zeit vor sich gehen, bis die Flüssigkeit mit den entweichenden Gasen gesättigt ist, worauf man die Hähne gleichzeitig schliesst. Am

Fig. 11.

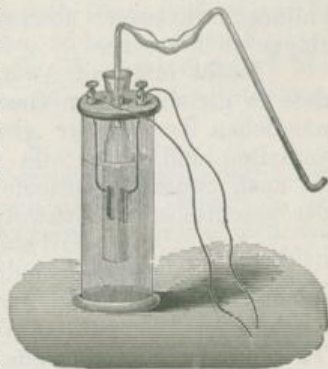
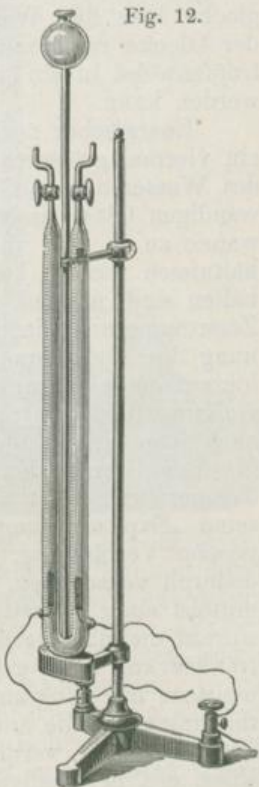
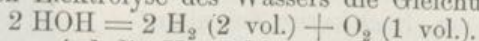


Fig. 12.



negativen Pole sammelt sich jetzt fast genau das zweifache Volum von der am positiven Pole ausgeschiedenen Sauerstoffmenge; nur durch eine Spur Ozon, von dessen Anwesenheit man sich leicht mittelst Jodkalium-Stärkepapier überzeugen kann, fällt das Sauerstoffvolum ein geringes zu klein aus.

Macht man mit Avogadro die zur Zeit unbestrittene Annahme, dass in gleich grossen Gasvolumen bei dem nämlichen Druck und der nämlichen Temperatur gleich viel Moleküle der verschiedensten Gase enthalten sind, sowie die weitere Annahme, dass sowohl Wasserstoff, als auch Sauerstoffmoleküle aus je 2 Atomen bestehen, dann folgt aus der beschriebenen Elektrolyse des Wassers die Gleichung:

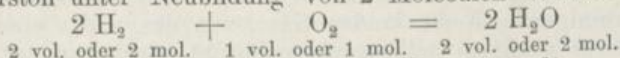


Von Interesse sind die Versuche zur Synthese des Wassers aus seinen Elementen. An der Luft verbrennt Wasserstoffgas mit kaum leuchtender Flamme zu Wasserdampf. Entzündet man das aus einem Thonbrenner ausströmende Gas, nachdem es zum Trocknen eine Röhre mit geschmolzenen Chlorkaliumstücken passiert hat, und hält eine Glasglocke über die Wasserstoffflamme, dann überziehen sich die Wände der Glocke rasch mit dem Verbrennungsproduct. Dasselbe rinnt bald tropfenweise in ein untergestelltes Gefäss, wo es als Wasser erkannt werden kann.

Energischer noch wie mit dem Sauerstoff der Luft, welcher durch ein viermal grösseres Stickstoffvolum verdünnt ist, findet die Verbindung des Wasserstoffs mit reinem Sauerstoffgas statt. Füllt man einen sturwandigen Glaszylinder von höchstens 0.5 Liter Inhalt in der Wasserwanne zu $\frac{2}{3}$ mit Wasserstoff und $\frac{1}{3}$ mit Sauerstoff, also in den Verhältnissen wie die beiden Gase der Elektrolyse zufolge im Wasser enthalten sind, umwickelt mit einem Handtuch, damit bei einer etwaigen Zertrümmerung die Glassplitter unschädlich seien, verschliesst die Oeffnung des Cylinders mit einer abgeschliffenen Glasplatte, nähert ihn hierauf einer Flamme und entfernt die Glasplatte, so erfolgt die Vereinigung der Gase unter betäubendem Knall. Man bezeichnet deshalb auch eine solche der Zusammensetzung des Wassers entsprechende Mischung der beiden Gase als Knallgas, das sich bei gewöhnlicher Temperatur, selbst am Licht, beliebig lange aufbewahren lässt, denn seine „Explosionstemperatur“ liegt erst bei ungefähr 700°. Die chemische Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff kann man auch dadurch veranlassen, dass man schwach geglühten Platinschwamm mittelst einer Pincette in ein Röhrchen mit der Gasmischung einführt, worauf dieselbe verpufft; durch platinirte (mit Platinchloridlösung getränkte und dann geglühte) Bimsteinstückchen erfolgt die Vereinigung meistens nur langsam. Wie Platin wirken im Zustande feiner Zerteilung auch die anderen Edelmetalle, indem sie zunächst den Wasserstoff auf sich verdichten. Umgekehrt gehen schwammiges Kupfer, Eisen etc. in Knallgas beim Erwärmen unter Sauerstoffaufnahme in ihre Oxyde über, die sodann unter Erglühen den Wasserstoff verbrennen, so dass häufig das noch übrige Knallgas explodirt.

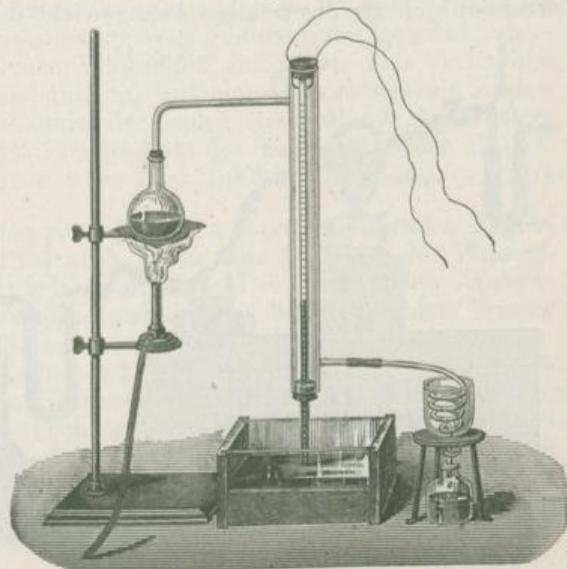
Sehr lehrreich ist es, wenn man die Verbindung des Wasserstoffgases mit Sauerstoffgas unter Bedingungen ausführt, welche die Wahr-

nehmung gestatten, dass sich die 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff zu genau 2 Volumen Wasserdampf vereinigen, sonach bei der Vereinigung eine Contraction von insgesamt 3 Volumen zu nur 2 Volumen stattfindet. Da nach Avogadro gleiche Volume gleich viel Molecüle enthalten, so besagt diese Erscheinung in anderen Worten, dass sich 2 Molecüle Wasserstoff mit 1 Molecül Sauerstoff unter Neubildung von 2 Molecülen Wasser umsetzen:



Dieser Fundamentalversuch ist als eine Vervollständigung desjenigen der Wasserelektrolyse zu betrachten, und kann man für denselben, um möglichst genau die vorstehenden Volumverhältnisse wahrzunehmen, den elektrolytisch entwickelten Wasserstoff und Sauerstoff gemeinschaftlich auffangen. Dieses Gasmengenge enthält die beiden Componenten dem

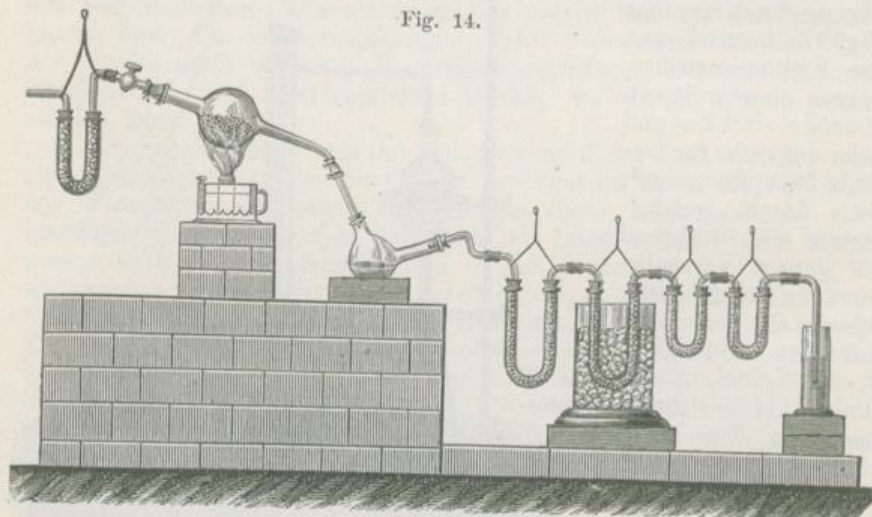
Fig. 13.



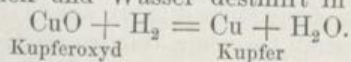
Volum nach genau wie 2:1 (S. 25 f.). Zur Ausführung des Versuches (Fig. 13) benutzt man eine Eudiometeröhre, die von einer weiteren Glasröhre (mit Zu- und Ableitungsrohr für heizende Dämpfe) umhüllt ist, durch welche letztere man während der ganzen Versuchsdauer die Dämpfe einer höher als bei 100° siedenden Flüssigkeit (z. B. Toluol, Siedepunkt 111°) strömen lässt. In das völlig mit Quecksilber gefüllte Eudiometer bringt man, ungefähr bis zur Hälfte, elektrolytisches Knallgas und misst es möglichst genau. Hierauf lässt man mit Hilfe von zwei eingeschmolzenen Platindrähten einen elektrischen Funken durch das erwärmte Gasmengenge hindurchschlagen, wodurch dessen explosionsartige Vereinigung zu Wasserdampf erfolgt. Der gebildete Wasserdampf kann sich in dem fortwährend (z. B. auf 111°) erwärmten Eudiometerrohr nicht condensiren, sondern bleibt als Gas bestehen, — und findet man bei nochmaliger Ablesung (unter Berücksichtigung des veränderten Quecksilberstandes in der barometrischen Röhre), dass schliesslich das Volum genau $\frac{2}{3}$ von demjenigen des angewandten Gasgemisches, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, beträgt. — Der Versuch lässt sich auch in einer U-förmigen Eudiometeröhre ausführen und der Druck dann sofort richtig einstellen, indem man vor wie nach dem Versuch für gleiche Höhe der Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln der Röhre Sorge trägt.

Kennt man nun ausser dem Volumverhältniss, in welchem sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbinden, auch noch das Gewichtsverhältniss der beiden Gase, so kann man die quantitative oder Gewichtszusammensetzung des Wassers leicht berechnen. Durch die neuesten sehr sorgfältigen Untersuchungen von Rayleigh (1887), Scott (1893) und namentlich Morley (1895) wurde festgestellt, dass Sauerstoffgas genau 15.900mal schwerer ist, als Wasserstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigen sich die beiden Gase, von denen das eine den Gasgesetzen etwas weniger vollkommen gehorcht, als das andere, nach den zuverlässigsten Ermittlungen nicht vollkommen scharf im Volumverhältniss 1:2, sondern in demjenigen 2.00269:1. Hieraus ergibt sich für Wasserstoff und Sauerstoff bei der Vereinigung das Gewichtsverhältniss 2.000:15.879. Die Bedeutung dieser Zahlen liegt nun darin, dass wenn man $H = 1$ setzt, der Werth 15.879 das relative Atomgewicht des Sauerstoffs bedeutet; setzt man aber $O = 16.00$, dann berechnet sich für das relative Atomgewicht des Wasserstoffs $= 1.0076$.

Fig. 14.



Die Gewichtsverhältnisse, nach denen Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser vereinigen, lassen sich auch ermitteln, wenn man berücksichtigt, dass verschiedene Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, beim Erwärmen ihren Sauerstoff an übergeleitetes Wasserstoffgas abgeben; es bleibt Metall zurück und Wasser destillirt in die Vorlage:



Kupferoxyd

Kupfer

Verwendet man nun ein bestimmtes Gewicht Kupferoxyd, das man in eine aus schwerschmelzbarem Glase hergestellte Kugel einfüllt, glüht es über der Glaslampe in einem Strom von chemisch reinem Wasserstoffgas, und ermittelt auf der Wage den Gewichtsverlust des Kupferoxydes (also die in das neugebildete Wasser eingetretene Sauerstoffmenge), sowie auch das Gewicht des entstandenen Wassers — so kann man die Zusammensetzung des letzteren sofort berechnen. Derartige freilich nicht

ganz einwurfsfreie Versuche von Berzelius und Dulong ergaben für die Zusammensetzung des Wassers 11.18 Procent Wasserstoff und 88.82 Procent Sauerstoff; hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 15.894 ($H = 1.000$); das letztere wurde durch neue sorgfältige Untersuchungen von Noyes, Dittmar und Henderson, sowie Ledue nahezu übereinstimmend und im Mittel zu 15.88 gefunden.

Besondere Erwähnung verdienen auch die Versuche von J. Thomsen, der 1895 die Bestandtheile des Wassers ebenfalls ohne Gaswägungen bestimmte. Zu dem Zwecke entwickelte er reines Wasserstoffgas durch Auflösen eines bekannten Gewichts von metallischem Aluminium in starker Kalilauge. In einer Versuchsreihe war der Apparat so construirt, dass nur reiner getrockneter Wasserstoff aus demselben austrat; der Gewichtsverlust des Apparats bedeutet dann das Gewicht des entbundenen Wasserstoffs. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Entwicklungsapparat mit einem Verbrennungsraum verbunden, in welchem der Wasserstoff durch zuströmenden Sauerstoff vollständig zu Wasser verbrannte; die Gewichtszunahme des Gesamtapparats gibt dann das Gewicht Sauerstoff, welches dem entbundenen Wasserstoff entspricht. Das Verhältniss dieser beiden Gewichtsveränderungen, auf eine Gewichtseinheit Aluminium reducirt, gibt das Verhältniss der beiden Bestandtheile des Wassers $2:15.869$; letzteres wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs, wenn $H = 1$. Setzt man aber $O = 16$, dann wäre $H = 1.00825$. (Z. f. anorg. Ch. 11, 14 [1896]).

Zu vollkommen mit den vorangeführten übereinstimmenden Ergebnissen gelangte Morley 1895 auch durch eine Synthese des Wassers, bei welcher er mit äusserster Sorgfalt sowohl das verwendete Wasserstoffgas, wie auch das Sauerstoffgas und das aus beiden gebildete Wasser wog (Smithsonian contributions to knowledge, Nr. 980. Washington 1895).

Ganz vollkommen einfach ($= 1:16$) ist, wie man sieht, das Gewichtsverhältniss der beiden Elemente des Wassers also doch nicht; in anderen Fällen trifft man noch grössere Abweichungen solcher Verhältnisse von der Reihe einfacher Zahlen, was daher rührt, dass eben die Atomgewichte der zusammentretenden Elemente (bezogen auf $H = 1$, oder auf $O = 16$, was bis auf weiteres vorzuziehen ist, nicht genau mit ganzen Zahlen übereinstimmen.

Physikalische Eigenschaften des Wassers.

Das Wasserstoffmonoxyd tritt ohne Aenderung seiner chemischen Beschaffenheit je nach den Temperatur- und Druckbedingungen in allen drei Aggregatzuständen auf: fest als Eis oder Schnee, flüssig als Wasser und gasförmig als Wasserdampf. Die Schmelztemperatur des Eises wird übereinkunftsgemäss als bei 0° , die Siedetemperatur des Wassers unter Atmosphärendruck als bei 100° liegend angenommen.

Die unter den terrestrischen Bedingungen gewöhnlichste und wichtigste Form ist die des tropfbar flüssigen Wassers. Reines Wasser erscheint in dünnen Schichten farblos und durchsichtig, in stärkeren Schichten gesehen zeigt es eine tiefblaue Färbung (Meer, Alpenseen), man bemerkt diese schöne Färbung schon, wenn man eine 5 bis 10 m lange, innen geschwärzte und an den Enden mit Spiegelglasplatten

verschlussbare Röhre mit reinem, destillirtem Wasser füllt und durch diese Wasserschicht nach einer weissen Fläche schaut. Reines Wasser ist ein sehr schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität. Erwärmt man Wasser von Zimmertemperatur in einem von unten geheizten Gefässe, so findet die rasche Temperaturerhöhung der ganzen Wassermasse nur zum kleinsten Theile durch Leitung, hauptsächlich dagegen durch Strömungen innerhalb der Flüssigkeit statt, indem die unmittelbar am Boden befindlichen Schichten sich durch die Erwärmung ausdehnen, specifisch leichter als die darüber befindlichen werden und daher in die Höhe steigen.

Die Ausdehnung des Wassers ist indessen nicht während der ganzen Dauer des flüssigen Zustandes eine regelmässige. Vielmehr besitzt das Wasser, unterschiedlich von den meisten anderen Flüssigkeiten, sein Dichtigkeitsmaximum nicht bei der Gefriertemperatur (0°), sondern bei $+3.9^{\circ}$ C. Kühlt man Wasser unter $+3.9^{\circ}$ ab, so dehnt es sich fast ebenso wieder aus, wie es dies beim Erwärmen auf höhere Temperaturen thut, so dass sein specifisches Gewicht bei 0° und bei 8.2° vollkommen übereinstimmt.

Das Volum und specifische Gewicht des Wassers werden gewöhnlich für die Bestimmung des specifischen Gewichts von festen Körpern und Flüssigkeiten, in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums bei $4^{\circ} = 1$ (als Einheit) gesetzt. Das Volum und specifische Gewicht des Wassers ändern sich wie überhaupt bei Flüssigkeiten mit der Temperatur sehr beträchtlich und sind in der folgenden Tabelle, nach Despretz, von 4° bis 100° angegeben.

Temperatur	Volum	Specifisches Gewicht	Temperatur	Volum	Specifisches Gewicht
0°	1.0001269	0.999873	16°	1.00087	0.999125
1	1.0000730	0.999927	16	1.00102	0.998979
2	1.0000331	0.999966	17	1.00120	0.998794
3	1.0000083	0.999999	18	1.00139	0.998612
4	1.0000000	1.000000	19	1.00158	0.998422
5	1.0000082	0.999999	20	1.00179	0.998213
6	1.0000309	0.999969	25	1.00293	0.997078
7	1.0000708	0.999929	30	1.00433	0.995688
8	1.0001216	0.999878	40	1.00773	0.992329
9	1.0001879	0.999812	50	1.01205	0.988093
10	1.0002684	0.999731	60	1.01698	0.983303
11	1.0003598	0.999640	70	1.02255	0.977947
12	1.0004724	0.999527	80	1.02885	0.971959
13	1.0005862	0.999414	90	1.03566	0.965567
14	1.0007146	0.999285	100	1.04315	0.958634

Bekanntlich hat man Wasser von 4° auch der Gewichtseinheit zu Grunde gelegt, indem man die conventionelle Annahme machte, dass 1 Kubikcentimeter Wasser von dieser Temperatur = 1 Gramm, 1 Kubikdecimeter (= 1 Liter) = 1 Kilogramm wiegt. Genauer wiegt indessen 1 Kubikcentimeter Wasser von 4° nur 0.99988 Gramm.

Entzieht man dem Wasser, wenn es bereits auf 0° abgekühlt ist, fortgesetzt Wärme, so gefriert es; d. h. es erstarrt zu krystallinischem Eis. Dabei beobachtet man jedoch, dass unter verschiedenen Bedingungen das Wasser auf tiefere Temperatur (-12° unter vermindertem Druck, -24° eingepresst in einen Stahleylinder) abgekühlt werden kann, ohne

zu erstarren. Tritt dann aber durch mechanische Reizung oder einen andern Anstoss plötzlich Festwerden ein, so steigt die Temperatur sogleich wieder auf 0° .

Von äusseren Umständen unabhängiger und daher weit constanter als die Gefriertemperatur des Wassers ist die Schmelztemperatur des Eises; ein in schmelzendes zerstoßenes Eis oder in Schnee eingetauchtes Thermometer zeigt unter gewöhnlichem Druck stets mit der grössten Genauigkeit 0° . Es bedarf eines Druckes von 17 Atmosphären, um diesen Schmelzpunkt nur bis auf -0.13° herunterzudrücken. Erst durch einen Druck von 1000 Atmosphären sinkt der Schmelzpunkt des Eises auf -7° . Wie für das Eis ist auch für die anderen festen Körper, so lange sie rein sind, der Schmelzpunkt sehr constant; man pflegt diese physikalische Eigenschaft daher allgemein zu benützen, um die Identität oder die völlige Reinheit einer Substanz festzustellen. Auch um den Nullpunkt von Thermometern scharf einzustellen, bedient man sich wegen dieser grossen Constanz der Schmelztemperatur stets des schmelzenden Eises.

Die Anwesenheit gelöster Substanzen drückt den Gefrierpunkt des Wassers häufig ganz bedeutend herab (s. „Lösungen“), so namentlich denjenigen des Meerwassers. Nach Raoult ist in zahlreichen Fällen die Gefrierpunktniedrigung, hervorgebracht durch moleculare Quantitäten gelöster Substanzen im nämlichen Gewichte Wasser, constant; löst man 1 Moleculargewicht dieser Verbindungen in 100 Moleculen Wasser (alles z. B. in Grammen abgewogen), dann beträgt die Erniedrigung 47° .

Während das Wasser sich eigenthümlicherweise schon beim Abkühlen von $+3.9^{\circ}$ auf 0° ausdehnt, findet eine weitere Ausdehnung um $\frac{1}{11}$ des Volums der Flüssigkeit durch das Gefrieren oder Krystallisiren unter bestimmter Orientirung der Moleculen statt. Vermuthlich beginnt diese ausdehnende Orientirung der Wassermoleculen zu Krystallmoleculen schon dicht unterhalb $+3.9^{\circ}$, weshalb gerade dort das Dichtigkeitsmaximum des Wassers liegt. Eis hat, verglichen mit Wasser von 0° , nur noch das specifische Gewicht 0.9167; oder es dehnen sich 100 Volumtheile Wasser von 0° beim Gefrieren zu 109 Volumtheilen Eis aus, welches deshalb auf dem Wasser schwimmt. Die gewaltige Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren hat dessen bekannte Sprengwirkungen auf Röhren etc. zur Folge.

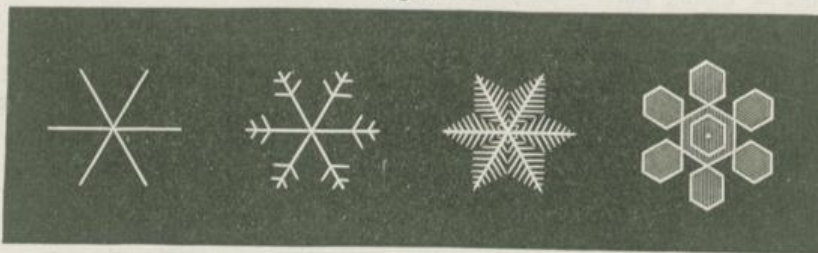
Das Eis krystallisirt hexagonal (mit dem Axenverhältniss 1 : 1.400), wie man dieses bisweilen sehr schön an Schneeflocken wahrnimmt, die Krystallaggregate bilden, bei denen an einen Mittelkrystall andere Krystalle in der Richtung der drei Nebenaxen angelagert sind; derart entstehen formenreiche regelmässige sechseckige Sterne (Fig. 15).

Erhitzt man Wasser unter gewöhnlichem Druck (760 mm) auf 100° und setzt dann die Wärmezufuhr noch weiter fort, so tritt (ähnlich wie beim Schmelzen des Eises) eine Temperaturänderung während geraumer Zeit nicht mehr ein, dagegen kommt das Wasser in's Sieden und ein Volum desselben verwandelt sich in 1696 Volume Wasserdampf von 100° . Es liegt also der Siedepunkt des Wassers unter 760 mm bei 100° . Während aber die Schmelztemperatur des Wassers (und anderer Substanzen) durch starke Drucke, die das Volum fester und flüssiger

Körper nur sehr wenig beeinflussen, kaum merklich alterirt wird, erhöht sich der Siedepunkt des Wassers (und anderer Substanzen) mit steigendem Drucke ganz bedeutend, da Gase und Dämpfe durch wachsende Drucke nicht nur sehr stark comprimirt, sondern schliesslich auch zu Flüssigkeiten condensirt werden. Mit abnehmendem Drucke sinkt der Siedepunkt des Wassers so sehr, dass schliesslich im luftleeren Raume das Eis aus dem festen Zustand sofort in Wasserdampf, also in den gasförmigen Zustand übergeht.

Beim lebhaften Verdampfen siedenden Wassers befindet sich in dem Raume über der Flüssigkeit — vorausgesetzt, dass der Wasserdampf aus diesem Raume die Luft vollständig verdrängt hat, z. B. in einem Siedekolben mit cylindrischem Halse oder in einer Retorte — stets soviel Wasserdampf als nothwendig ist, um dem Druck der atmosphärischen Luft das Gleichgewicht zu halten; der Wasserdampf ist unter diesen Umständen ein gesättigter Dampf, und was mehr davon entwickelt wird, entströmt sofort dem Gefäss. Ist der über dem Gefäss lagernde Druck beträchtlich geringer als das Mittel von 760 mm im

Fig. 15.



Meeresniveau, wie dies z. B. auf dem Gipfel des Montblanc oder Ortler der Fall ist, so bedarf es von Seiten des ausströmenden Dampfes eines entsprechend geringen Gegendrucks, um dem äusseren Luftdruck das Gleichgewicht zu halten. Das Wasser kommt daher unter geringerem Druck auch bei einer tieferen Temperatur in's Sieden.

Für 100° ist, wie man sich oft ausdrückt, ein Quecksilberdruck von 760 mm das Maass für das Maximum der Spannkraft des Wasserdampfes; diese Grösse lässt sich nicht nur dadurch ermitteln, dass man Wasser zum Sieden erhitzt (dynamische Methode), sondern auch dadurch, dass man misst, eine wie grosse Quecksilbersäule im Barometerrohr durch Wasserdampf von 100° herabgedrückt wird (statische Methode).

Die „Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit unter einem gegebenen Druck“ oder die „Messung der Spannkraft ihrer Dämpfe für eine gegebene Temperatur“ führen, wie man seit geraumer Zeit weiss, zu vollkommen übereinstimmenden Resultaten. Regnault hat dies in einer jeden Zweifel ausschliessenden Weise dargethan durch langjährige sorgfältige Untersuchungen: zunächst 1847 für das Wasser (Mém. de l'Acad. des Sciences, XXI, p. 524), dann 1862 auch für andere flüchtige Substanzen (l. c. XXVI vgl. bes. p. 340 f.), wie den Aether (p. 390), Schwefelkohlenstoff (p. 403), Benzol (p. 429); Bromäthyl (p. 452), Aceton (p. 473). Wenn die Ergebnisse der dynamischen und statischen Methode einmal von einander abweichen, so ist dies nach Regnault ein äusserst empfindliches Mittel, um auf Verunreinigungen der betreffenden Substanz zu schliessen.

Eine Tabelle der Spannkraft oder Tension des Wasserdampfes, gemessen durch eine Quecksilbersäule, wie sie nachstehend (nach Regnault) gegeben ist, gestattet daher für jeden Druck die entsprechende Siedetemperatur abzulesen.

Temperatur	Spannkraft in mm	Temperatur	Spannkraft in mm	Temperatur	Spannkraft in mm
— 32° C	0.32	+ 15°	12.70	+ 91°	545.78
— 20°	0.93	16°	13.54	92°	566.76
— 10°	2.09	17°	14.42	93°	588.41
— 0°	4.60	18°	15.36	94°	610.74
+ 1°	4.94	19°	16.37	95°	633.78
+ 2°	5.30	20°	17.39	96°	657.54
+ 3°	5.69	21°	18.50	97°	682.03
+ 4°	6.10	22°	19.66	98°	707.28
+ 5°	6.53	23°	20.89	99°	733.31
+ 6°	7.00	24°	22.18	100°	760.00
+ 7°	7.49	25°	23.55	101°	787.59
+ 8°	8.02	30°	31.55	102°	816.01
+ 9°	8.57	40°	51.91	110°	1075.37
+ 10°	9.17	50°	91.98	120°	1491.28
+ 11°	9.79	60°	148.79	130°	2030.28
+ 12°	10.46	70°	233.09	140°	2717.63
+ 13°	11.16	80°	354.64	150°	3581.23
+ 14°	11.91	90°	525.45	180°	7546.39

Die Tension des Wasserdampfes bei 100°, 760 mm Quecksilber, ist eine Druckgrösse, die man als „1 Atmosphäre“ bezeichnet. Gerade so gut wie Luft oder andere Gase kann man auch den Wasserdampf auf höhere Temperaturen erhitzen; befindet sich hierbei der Wasserdampf in einem geschlossenen Gefäss, so steigt mit der Temperatur zugleich der von ihm auf die Gefässwandungen ausgeübte Druck, seine Tension. Bei 120.6° ist die Tension des gesättigten Wasserdampfes 2 Atmosphären, bei 133.9° beträgt sie 3 Atmosphären, bei 180.3° erreicht sie schon 10 Atmosphären und bei 213° sogar 20 Atmosphären. Mit steigender Temperatur wächst dieselbe also immer stärker und schliesslich sehr rasch.

Bei 365° kann das Wasser noch durch einen Druck von 200 Atmosphären flüssig gehalten werden, indessen oberhalb dieser Temperatur (der kritischen) kann es unter keinem noch so grossen Druck mehr als Flüssigkeit, sondern nur noch als Gas existiren.

Auftreten und Beschaffenheit des natürlichen Wassers.

Das flüssige Wasser tritt hauptsächlich im Meere oder in Seen, in Flüssen und Quellen auf und befindet sich in einem fortwährenden Kreislauf. Hervorgerufen wird derselbe dadurch, dass das Wasser, namentlich des Meeres, unter Einwirkung der Sonnenstrahlen beständig verdunstet und in Dampfform von der atmosphärischen Luft aufgenommen wird, so dass es einen nie ganz fehlenden Bestandtheil der letzteren bildet. Für einen jeden bestimmten Temperaturgrad vermag die Luft nur eine begrenzte Menge von Wasserdampf gelöst mitzuführen (höchstens soviel als ein gleiches Volum eines luftleeren Raumes bei derselben Temperatur aufnimmt, d. h. soviel als dem Maximum der Spannkraft des Wasserdampfes (s. d.) für die betreffende Temperatur entspricht). Kühlt

sich nun die mit Wasserdampf gesättigte, unmittelbar an der Erdoberfläche befindliche Luft nach Sonnenuntergang oder durch Emporsteigen (in Folge ihrer Ausdehnung) auf eine tiefere Temperatur ab, so vermag sie in Folge dieser Abkühlung oft nicht mehr die ursprüngliche Menge von Wasserdampf gelöst zu halten. Der sich dann ausscheidende Wasserdampf wird in Form kleiner Tröpfchen als Thau oder unter 0° als Reif auf den Körpern niedergeschlagen. Sinkt in ähnlicher Weise die Temperatur grösserer Luftschichten unter denjenigen Wärmegrad, für welchen sie eben mit Wasserdampf gesättigt sind und unterhalb dessen die Verdichtung des Wassers sofort beginnt, unter den „Thaupunkt“, dann scheidet sich eine entsprechend grössere Wassermenge in Gestalt kleiner Bläschen und Tröpfchen, als Nebel oder Wolken aus; diese Tröpfchen sinken langsam zu Boden, und wenn sie nicht in wärmere, noch ungesättigte und daher wieder auflösende Luftschichten eintreten, fallen sie in condensirter Form als Regen, gefroren als Schnee oder Hagel, auf die Erdoberfläche nieder. Die durchschnittliche jährliche Höhe des derart dem Boden zugeführten Wassers (die Regenhöhe) beträgt in Wien etwa 45 cm, in Berlin und Paris 57 cm, in Rom 78 cm. Ein grosser Theil dieses Regenwassers verdunstet freilich sofort wieder, ein Theil aber sickert in den Boden je nach dessen Beschaffenheit ein, bis eine undurchlässige Schicht erreicht wird, auf der das Wasser der Schwere gemäss fortfliesst und schliesslich als Quelle wieder zu Tage tritt, um zugleich mit dem sofort an der Oberfläche ablaufenden Wasser in Bächen und Flüssen dem Meere wiederum zuzuströmen. Bei der winterlichen Abkühlung einer grösseren Wassermasse, etwa der eines Sees oder Flusses, sinken die kälter und dichter werdenden Wasserschichten von der Oberfläche fortwährend zu Boden, bis die Temperatur von oben bis unten auf $+3.9^{\circ}$ gefallen ist: kühlen sich die höheren Wasserschichten nunmehr unter diese Temperatur, bei welcher das Dichtigkeitsmaximum des Wassers liegt, ab, so werden sie nicht mehr dichter sondern wiederum specifisch leichter, bleiben daher oben und gefrieren schliesslich zu Eis, das gleichfalls aufschwimmt. In Folge der schlechten Leitungsfähigkeit des Wassers für die Wärme behalten deshalb grössere Wassermengen in ihren tieferen Schichten die Temperatur von $+3.9^{\circ}$ sehr lange und diesem Umstande verdankt man es, dass nicht alle Wasserläufe des Continents eingefroren sind. Durch sehr starke Drucke geht, wie die Gefriertemperatur, auch die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums um ein Geringes herunter.

Da Wasser ein Lösungsmittel ist, welches zahlreiche feste, flüssige und gasförmige Substanzen aufnimmt, so ist das natürlich vorkommende Wasser fast nie chemisch rein. Um reines Wasser zu gewinnen, unterwirft man daher das gewöhnliche Wasser der Destillation, in kleineren Mengen in der Regel aus einem kupfernen Kessel, und condensirt die entweichenden Dämpfe in einem mit Wasser gekühlten Schlangenrohr (Fig. 16).

Fig. 16.



Man beseitigt das zuerst Uebergehende, worin die flüchtigen Verunreinigungen (Ammoniak u. dgl.) enthalten sind, sammelt hierauf die mittleren Antheile als reines destillirtes Wasser, wobei ein mechanisches Ueberspritzen oder Mitreissen durch stürmisches Kochen vermieden werden muss, und lässt schliesslich noch einen Theil im Kessel zurück, damit die anwesenden organischen Substanzen sowie einzelne vielleicht vorhandene Salze nicht zersetzt werden und so das Destillat wieder verunreinigen. — Setzt man dem zu reinigenden Wasser Kaliumpermanganat und Kalihydrat zu, so erhält man nach dem Abdestilliren von etwa 5% ein sehr reines Wasser. Diese Reinigung des Wassers durch Destillation ist von grosser Bedeutung für chemische Arbeiten, wie auch für die Wasserversorgung von Seeschiffen u. s. w. Auf letzteren pflegt man möglichst compendiöse und den Brennstoff gut ausnutzende Destillirapparate aufzustellen.

Die reinsten natürlichen Vorkommnisse des Wassers, das Regenwasser und der Schnee, sind durch einen solchen Destillationsprocess hindurchgegangen. Die Verunreinigungen der Atmosphäre (Staub, Ammoniak aus Fäulnissprocessen, Chlornatrium — besonders an den Meeresküsten, Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure aus dem Schwefelkies bei der Steinkohlenfeuerung oder in der Nähe von Fabriken) werden grösstentheils von dem anfänglich niederfallenden Regen (oder Schnee) beseitigt, der später fallende ist daher sehr rein und kann, wenn er auf geeigneten Flächen gesammelt wurde, als reines Wasser zu den verschiedensten Zwecken benutzt werden. Dasselbe enthält fast nur noch die gewöhnlichen Bestandtheile der Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Ozon und Kohlensäure sowie Spuren von Ammoniumnitrit, resp. -nitrat in geringen, nach den Löslichkeitsverhältnissen jener Substanzen sich richtenden Mengen, insgesamt gegen 3 Volumprocente und auch diese kann man durch Erwärmen leicht entfernen. — Schnee, welcher längere Zeit gelegen hat, weist dagegen wieder verhältnissmässig viel Ammoniak und Schwefelsäure auf.

Indem das Regenwasser den Boden durchdringt, nimmt es aus diesem die darin vorhandenen löslichen Stoffe auf. Während einzelne Quellwasser nur Spuren von fremden Bestandtheilen in Lösung halten, sind andere in Folge der Bodenbeschaffenheit sehr reich daran. — Von den am häufigsten aufgenommenen Stoffen sind in erster Linie die Carbonate des Magnesiums und Calciums, dann diejenigen des Eisens und Mangans zu nennen, welche zwar für sich in Wasser nicht löslich sind, aber durch überschüssige Kohlensäure als Bicarbonate in Lösung gehen. Beim Sieden eines solchen Wassers entweicht die „halbgebundene“ Kohlensäure und die in Wasser fast ganz unlöslichen Carbonate fallen pulverig oder zu festen Absätzen aus (Kesselsteinbildung, an der sich ausser Calcium- und Magnesiumcarbonat ganz besonders auch noch Calciumsulfat betheiligt, und die nur durch eine Reinigung des Wassers vor der Einführung in die Kessel sicher zu verhindern ist). Das an Erdalkalien reiche Wasser nennt man „hart“, das hieran arme „weich“. — Ausser obiger Carbonaten gibt es andere Salze, welche selten in einem Quell- oder Brunnenwasser fehlen: die Sulfate des Calciums und Magnesiums, ferner die Carbonate, Chloride, Sulfate, Silicate und Nitrate des Natriums und Kaliums. — Als Mineralwasser bezeichnet man diejenigen Quellwasser, die ganz besonders mit Salzen beladen sind oder reichliche Gasmengen, wie Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff enthalten; heisse Quellen werden Thermen genannt, z. B. diejenigen von Wildbad mit 37.5°, Vichy mit 45°, Baden-Baden mit 67°, Karlsbad

mit 75° Wassertemperatur. Kalte, an freiem Kohlendioxyd reiche Wasser nennt man Sauerlinge (Selters), kochsalz- oder chlornatriumreiche: Soolwasser (Kreuznach, Dürkheim), kohlsaures Eisenoxydul durch Vermittelung von Kohlendioxyd gelöst haltende: Stahl- oder Eisenwasser (Pyrmont, Spaa), solche mit Bittersalz und Chlormagnesium Bitterwasser (Friedrichshall), mit Natriumsulfat: Glaubersalz- oder Epsomwasser (Marienbad), diejenigen mit Schwefelwasserstoff und Alkalisulfiden: Schwefelwasser (Aachen), während alkalische Wasser neben grösseren Mengen von Natriumbicarbonat noch Chlornatrium und Natriumsulfat führen (Ems), von welchen drei Bestandtheilen die alkalisch-salinischen Wasser ziemlich gleiche Mengen aufweisen (Karlsbad, Teplitz). Die genaue Bestimmung der im Wasser gelösten Substanzen erfordert grosse Uebung und Sorgfalt.

Die fliessenden Gewässer enthalten ausser den gelösten Beimengungen noch mechanisch suspendirte Verunreinigungen, namentlich in dichter bevölkerten Gegenden Fäcalmassen und Abfallstoffe aller Art, welche sich in der Regel schon durch die Trübung des Wassers verrathen. Derartige Verunreinigungen, sowie die mikroskopischen organischen Keime, von denen manche Krankheitserreger sind, lassen sich wenigstens zum grössten Theil durch Filtration entfernen. Für die Wasserversorgung von Städten dienen hierzu grosse Sandfilter, deren untere Schichten aus grossen Steinen und grobem Kies bestehen, während nach oben feiner Kies und eine meistens 60–80 Centimeter hohe Sandschicht (0.5 bis 1 Millimeter grosse Körner) lagern. Diese Sandkörner halten die suspendirten Stoffe und die organischen Keime durch Oberflächenanziehung weit besser zurück, wenn ihnen schon ein geringer Ueberzug anhaftet, als bei etwaiger Verwendung eines durch Erhitzen sterilisirten Sandes. Neuerdings verwendet man mit Vortheil zu demselben Zwecke auch die künstlich hergestellten, sandsteinähnlichen Sandplattenfilter.

Einen sehr beträchtlichen Salzgehalt hat das Meerwasser, im offenen Ocean gegen 3.5%, wovon etwa 2.7% Chlornatrium (s. d.) sind.

Wärmeentwicklung durch chemische Prozesse und Messung derselben mit Hilfe des Wassers.

Für die Erwärmung des nämlichen Gewichts verschiedener Körper von einem bestimmten Temperaturgrad auf einen anderen gleichfalls übereinstimmenden Grad, z. B. von 0° auf 1°, sind in den verschiedenen Fällen verschiedene Wärmemengen erforderlich, aber dasselbe Gewicht jeder einzelnen Substanz braucht für die gleiche Erwärmung, z. B. von 0° auf 1°, auch immer wieder die gleiche Wärmemenge. Man bezeichnet diese für die einzelnen Substanzen durchaus constante Fähigkeit Wärme aufzunehmen als deren „Wärmecapacität“. Die Wärmecapacität des Wassers ist grösser als diejenige irgend einer anderen Substanz; und daher legt man das auch sonst bequeme Wasser gewöhnlich allen quantitativ vergleichenden oder messenden Bestimmungen, besonders in der Thermochemie, zu Grunde. Als Wärmeeinheit oder Calorie wird gewöhnlich diejenige Wärmemenge angenommen, welche erforderlich ist, um die Temperatur der Masseneinheit Wasser von einer normalen Anfangstemperatur um einen Grad zu erhöhen; für die Erwärmung von 1 Gramm Wasser um 1° ist eine „kleine Calorie“, für diejenige von 1 Kilogramm Wasser um 1° ist eine „grosse Calorie“ nothwendig. Als Anfangstemperatur ist 0° oder 4° vorgeschlagen worden,

oder es wird, da mit steigender Temperatur der Werth der Calorien um ein Geringes wächst, der hundertste Theil der Gesamtwärme angenommen, welche nöthig ist, um die Gewichtseinheit Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen. Die Calorie ist die Maasseinheit für alle thermochemischen Daten.

Die Wärmemenge, die dem Wasser entzogen werden muss, damit es gefriert, ist genau so gross, wie diejenige, welche man umgekehrt dem Eis wieder zuzuführen hat, um es zu schmelzen: sie beträgt in beiden Fällen 79 Calorien. Mischt man, um dieses für den zweiten Fall zu demonstrieren, 1 Kilogramm Eis von 0° mit 1 Kilogramm Wasser von 79° , so schmilzt das Eis und man erhält 2 Kilogramm Wasser von der Temperatur 0° . Die für die Arbeitsleistung des Schmelzens erforderliche Wärmemenge verschwindet für das Thermometer, indem trotz aller Wärmezufuhr das Eis von 0° nur in Wasser von 0° übergeht, sie wird latent. Mischt man dagegen 1 kg Wasser von 0° mit 1 kg Wasser von 79° , so erhält man 2 kg Wasser von der Durchschnittstemperatur 39.5° .

Die Arbeitsleistung bei Verdampfung des Wassers ist eine sehr grosse, sie beträgt nicht weniger als 536 Calorien, d. h. man verbraucht zur Umwandlung von 1 Gewichtstheil Wasser von 100° in Dampf von derselben Temperatur eine Wärmemenge, welche genügt, um 536 Theile Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen. Diese ganze, bei der Verdampfung des Wassers latent werdende Wärmemenge wird bei der Condensation des Dampfes zu flüssigem Wasser wieder in Freiheit gesetzt.

Der Zusammentritt z. B. von Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser ist von einer ausserordentlich starken Wärmeentbindung begleitet, welche man messen und wie alle Wärmemengen in Calorien genau angeben kann. Solche quantitative Messungen der bei chemischen Processen freiwerdenden Wärme führt man in Calorimetern oder „Wärmemessern“ aus (Fig. 17), indem man dafür Sorge trägt, dass die gesammte entbundene Wärme von einer im Calorimeter befindlichen abgewogenen Wassermenge aufgenommen wird. Die Temperaturerhöhung des Wassers wird durch empfindliche Thermometer bestimmt, und die gesuchte Wärmemenge ergibt sich sofort in kleinen, resp. grossen Calorien, wenn man die in Graden am Thermometer abgelesene Erwärmung mit dem Gewicht des Wassers in Grammen, resp. Kilogrammen multiplicirt. Für Gase, welche sich mit Flamme verbinden, wie der Wasserstoff mit dem Sauerstoff, führt man die Verbrennung zur Bestimmung des Wärmeeffectes in einem mit Hohlraum versehenen Calorimeter, einem Verbrennungscalorimeter, aus (Fig. 18). Dabei ist es natürlich für das Endresultat nicht gleichgiltig, ob das Product als Gas entweicht, oder sich z. B. als tropfbar flüssiges Wasser condensirt: bei der Berechnung hat man im letzteren Falle noch die freiwerdende latente Wärme des sich verflüssigenden Wasserdampfes (Condensationswärme) und die vom Wasser bei der Abkühlung von 100° auf die Calorimetertemperatur abgegebene Wärmemenge von dem direct abgelesenen Resultate bei der Berechnung in Abzug zu bringen. So erhält man in Calorien ausgedrückt die Wärmemenge, welche bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf von 100° , während des Aufeinanderprallens der Atome in Freiheit gesetzt wird. Man berechnet das Resultat, um ganz allgemeine und in den

verschiedensten Fällen vergleichbare Daten zu erhalten, auf die Mengen der zusammentretenden Substanzen in einer Anzahl von Gramm, welche den Atomgewichten entspricht. Da man weiss, dass das Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff (Atomg. = 1) und 1 Atom Sauerstoff (Atomg. = 15.88) zusammengesetzt ist, gibt man in diesem Falle das empirische Resultat so an, dass man sagt: bei der Vereinigung von 2 Gramm Wasserstoff mit 15.88 Gramm Sauerstoff zu Wasserdampf von 100° werden 56.94 grosse Calorien entbunden. Bei der Condensation dieses Wasserdampfes zu tropfbar flüssigem Wasser von 100° werden dann weitere 9.58 grosse Calorien frei [latente Verdampfungswärme $0.536(2 + 15.88)$], und wenn das Wasser sich von 100° auf 0° abkühlt,

Fig. 17.

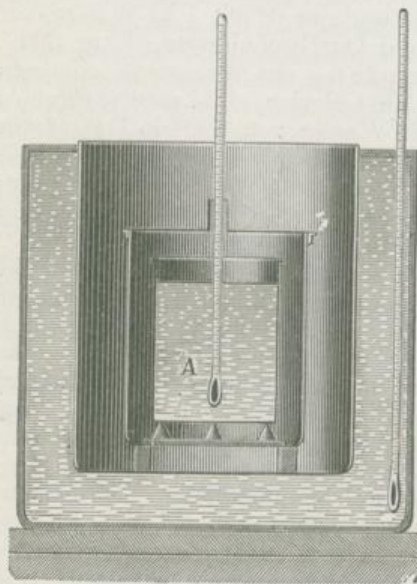
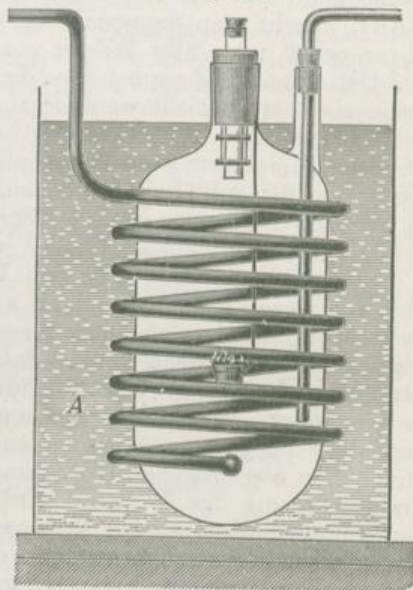


Fig. 18.



werden für 17.88 Gramm nochmals 1.788 grosse Calorien entbunden, so dass bei der Bildung von 17.88 Gramm Wasser von 0° aus seinen Elementen insgesamt rund 68.3 grosse Calorien entbunden werden.

Man kann im Allgemeinen annehmen, dass, je grösser die Wärmeentwicklung bei einem chemischen Prozesse ist, um so stärker auch der dabei stattfindende Zusammenprall der Atome und um so fester deren Aneinanderlagerung sein muss. Die grosse Wärmeentbindung bei seinem Entstehen lässt das Wasser als eine der beständigsten Verbindungen erscheinen; um es zu zerlegen, muss man ihm die ganze bei der Bildung freigewordene Energiemenge wieder zuführen.

Eine praktische Anwendung der grossen Wärmeentwicklung, welche bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff stattfindet, bildet das Knallgasgebläse (Fig. 19). Es ist das eine Wasserstoffflamme, in welche man die zur Verbrennung des Wasserstoffs nöthige Sauerstoffmenge hineinbläst; zu diesem Zwecke hat man besondere Brenner

aus Metallröhren construiert, bei denen gewöhnlich in die Röhre, welcher der Wasserstoff entströmt, noch eine engere Röhre eingesetzt ist, die den Sauerstoff mitten in die Wasserstoffflamme hineinführt. Die nothwendigen Gasmengen pflegt man zwei Gasometern zu entnehmen, deren einer mit Wasserstoff, der andere mit Sauerstoff gefüllt ist. Zur Erzielung der allerhöchsten Temperatur von etwa 2844° muss die Flamme auf einen möglichst kleinen Raum concentrirt sein; der Ueberschuss eines der beiden Gase veranlasst ein stärkeres Rauschen, was durch richtige Einstellung der Gas-
hähne leicht zu vermeiden ist. — In der Knallgasflamme schmilzt ein stricknadeldicker Platindraht rasch und das

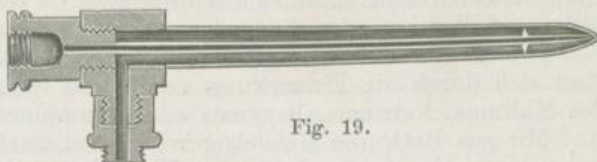


Fig. 19.

Metall tropft in untergestelltes Wasser; thatsächlich hat die Metallurgie des sehr schwer schmelzbaren Platins seit Einführung des Knallgasgebläses eine vollständige Umwandlung erlitten, da sich so schon 100 *kg* Platin in einen Block haben giessen lassen. — Ein nicht allzu starker Eisendraht verbrennt in der Knallgasflamme unter glänzendster Lichterscheinung zu geschmolzenem Eisenoxydoxydul, dessen Kugeln weit umher fliegen; besonders wenn man den Eisendraht tief in die Flamme und den dort noch reichlich vorhandenen Sauerstoff hineinhält, ist die Verbrennung des weissglühenden Eisens eine überaus lebhaft. — Körper, die weder schmelzen, noch sich oxydiren, werden durch die Knallgasflamme zum hellsten Weissglühen erhitzt. Dies ist z. B. der Fall bei Kalkcylindern, mit welchen sich auf die Art ein ganz blendendes Licht hervorbringen lässt (Drummond'sches Kalklicht); noch stärker ist das Leuchten von Zirkonerde, Thorerde, sowie von anderen Erden, die man schon durch Gasflammen zum Weissglühen bringen kann.

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 .

Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich nicht nur zu Wasser, sondern auch — z. B. wenn man bei der Elektrolyse des Wassers an den negativen Pol, wo der Wasserstoff frei wird, Sauerstoff hinleitet — noch in anderen atomistischen Verhältnissen zu Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 . Diese Verbindung wurde 1818 von Thénard bei einer Untersuchung über die Einwirkung von Säuren auf Baryumsuperoxyd BaO_2 entdeckt, und in Bezug auf ihre Zusammensetzung und ihr chemisches Verhalten genauer erforscht.

In der Luft findet sich das Wasserstoffsuperoxyd fast stets, wenn auch nur spurenweise, und ist hier längere Zeit mit dem Ozon, wegen der Aehnlichkeit beider im Verhalten, verwechselt worden; ebenso begegnet man ihm auch in den atmosphärischen Niederschlägen, im Regenwasser und im Schnee.

Es bildet sich in kleinen Mengen bei vielen Oxydationen, wenn Wasser zugegen ist; oxydirt sich z. B. mit Wasser theilweise überschichteter Phosphor, so findet man hernach in der überstehenden Luft Ozon, im Wasser dagegen Wasserstoffsuperoxyd; ebenso entsteht letzteres, wenn man in einer mit Luft gefüllten Flasche Zinkamalgam mit

etwas Wasser schüttelt; beim Zutritt von Luft und Feuchtigkeit zu Terpentinöl und anderen Terpenen. Man pflegt zur Erklärung dieser Bildungsweisen anzunehmen, dass bei einer Oxydation Sauerstoffatome in Freiheit gesetzt werden und sich im Augenblick des Freiwerdens (in statu nascendi) mit Wasser verbinden: $\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}_2$, wie sich auch die Ozonbildung entsprechend erklärt durch die Gleichung: $\text{O}_2 + \text{O} = \text{O}_3$. Dass unter Umständen auch nascirender Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu H_2O_2 verbinden kann, wurde bereits oben erwähnt. Im Einzelfalle herrscht mitunter Ungewissheit, ob die betreffende Bildungsweise auf die eine oder die andere Art zu erklären sei.

Die Darstellung grösserer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd lässt sich durch die Einwirkung verdünnter Säuren auf die Superoxyde des Kaliums, Natriums, Baryums oder Strontiums ausführen.

Mit aus BaO_2 des Handels gewonnenem, nach feuchtem Baryum-superoxydhydrat, $\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, kann man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd am leichtesten in der Art herstellen, dass man das Hydrat unter Umrühren in gut gekühlte verdünnte Schwefelsäure (1:5 Wasser), einträgt, bis letztere nahezu neutralisirt ist. Um eine ganz säurefreie Lösung zu haben, fällt man etwa noch vorhandene Spuren der Schwefelsäure mit Barytwasser vorsichtig aus; für die Ausföhrung von Reactionen ist dieses indessen nicht erforderlich.

Das im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure vom Wasser, mit dem es sich in jedem Verhältnisse mischt, möglichst befreite Wasserstoffsuperoxyd bildet eine syrupdicke, farblose, bitter schmeckende und salpetersäure ähnliche riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.46. Beim Erwärmen zerfällt das concentrirte Wasserstoffsuperoxyd mit äusserster Heftigkeit in Wasser und Sauerstoff, $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Ist das Wasserstoffsuperoxyd indessen frei von allen alkalisch reagirenden, sowie von Schwermetall-Verbindungen, namentlich aber auch von festen Körpern jeder Art, dann ist es gegen den Einfluss der Wärme verhältnissmässig widerstandsfähig, und lässt sich durch Concentration unter gewöhnlichem Druck und Destillation im luftverdünnten Raume reinigen. Dreiprocentiges Wasserstoffsuperoxyd kann man auf dem Wasserbad in gelinder Wärme (unterhalb 70°) ohne erhebliche Verluste bis ca. 45 Proc. concentriren, worauf seine Flüchtigkeit mit steigender Concentration zunimmt, bis schliesslich bei 68 mm Druck fast vollkommen reines Wasserstoffsuperoxyd bei $84-85^\circ$ destillirt.

Dasselbe bildet eine syrupöse wasserklare Flüssigkeit, die an der Luft verdunstet (Wolffenstein, 1894). Die Farbe ist nach Spring in grösseren Schichten blau; das spec. Gew. 1.499. Auch das völlig trockene H_2O_2 , namentlich dessen im luftverdünnten Raume zuletzt übergehender Antheil, kann aus verschiedenen Ursachen sehr heftig explodiren. Für die Formel H_2O_2 des Wasserstoffsuperoxydes, und gegen die halbirte Formel OH, spricht nicht nur seine Schwerflüchtigkeit im Vergleich mit Wasser, sondern auch sein leichter Zerfall in Wasser und Sauerstoff und seine Reactionen.

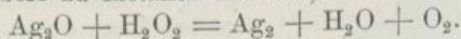
Einen Zerfall in Wasser und Sauerstoff erleidet das wenig beständige Wasserstoffsuperoxyd unter dem Einflusse zahlreicher Substanzen, besonders wenn dieselben fein zertheilt sind, ohne dass an den

letzteren eine bleibende Veränderung irgend welcher Art wahrzunehmen wäre; die Wirkung solcher anscheinend ganz unverändert bleibenden Körper bezeichnet man im Allgemeinen als „katalytische“ und sucht sie aus der vorübergehenden Bildung von unbeständigen und daher sich sofort wieder zerlegenden Zwischenproducten zu erklären. So zersetzt sich Wasserstoffsuperoxyd, und zwar um so energischer, je concentrirter die Lösung ist, schon bei tiefen Temperaturen unter Sauerstoffentwicklung, beim Hinzufügen von möglichst fein zertheiltem, pulverförmigem Silber, Gold, Platin, Kohle, Mangansuperoxyd u. s. w.

Das Sauerstoffatom, welches von dem Wasserstoffsuperoxyd so leicht abgegeben wird, entweicht indessen nicht immer als gasförmiger Sauerstoff O_2 , sondern vermag auch, wo ihm dazu Gelegenheit geboten ist, sehr energische Oxydationen auszuführen. In diesem Sinne zeigt das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes $H_2O \cdot O$ eine grosse Aehnlichkeit mit demjenigen des Ozons $O_3 \cdot O$. Wie das Ozon bläut auch das Wasserstoffsuperoxyd Jodkaliumstärkepapiere, jedoch findet die Erscheinung in diesem Falle ganz bedeutend langsamer statt, wie beim Ozon; durch Zusatz von Eisenvitriollösung, Blutkörperchen etc. kann man indessen diese Reaction auch für das Wasserstoffsuperoxyd zu einer sehr empfindlichen machen. Als Oxydationswirkung des Wasserstoffsuperoxydes lässt sich ferner die Ausfällung von Baryumsuperoxydhydrat, $BaO_2 + 8 H_2O$, aus Barythydratlösungen bezeichnen; angesäuerte Eisenoxydulsalze gehen unter Gelbfärbung in Eisenoxysalze über; wässrige schweflige Säure oxydirt sich zu Schwefelsäure; schwarzes Schwefelblei PbS wird in weisses Bleisulfat $PbSO_4$ umgewandelt.

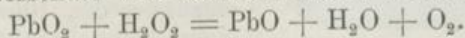
Die Rolle des Wassers bei manchen Oxydationen, für die es erfahrungsgemäss nothwendig ist (viele Metalle oxydiren sich bei gewöhnlicher Temperatur nur in gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser), soll nach Traube auf der intermediären Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beruhen.

In einer Anzahl von Fällen ruft jedoch das Wasserstoffsuperoxyd nicht Oxydations-, sondern eigenthümlicherweise Reductionsercheinungen hervor. Solche treten ein für eine Anzahl von unbeständigen Oxyden (der Edelmetalle) und Superoxyden, deren lose gebundene Sauerstoffatome sich mit dem gleichfalls nur locker gebundenen Sauerstoffatom des Wasserstoffsuperoxyds $H_2O \cdot O$ zu gewöhnlichem, gasförmigem Sauerstoff verbinden, welcher natürlich sofort entweicht. Auf diese leicht verständliche Weise werden die Oxyde des Silbers, Goldes, Platins, Quecksilbers zu Metallen reducirt, z. B.

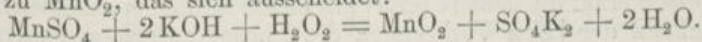


Unter Umständen veranlasst das Wasserstoffsuperoxyd Oxydationen und Reductionen nacheinander.

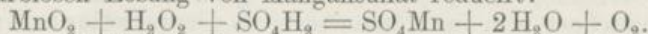
Aus Bleiessiglösung schlägt es etwas braunes Bleisuperoxyd nieder, durch einen Ueberschuss wird letzteres wieder reducirt:



Eine alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung oxydirt Mangansulfatlösung zu MnO_2 , das sich ausscheidet:



Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird umgekehrt MnO_2 zu einer nahezu farblosen Lösung von Mangansulfat reducirt:



Ebenso wird die angesäuerte purpurrothe Lösung des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung entfärbt:

$$2\text{MnO}_4\text{K} + 3\text{SO}_4\text{H}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{SO}_4\text{Mn} + \text{SO}_4\text{K}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2.$$

Bei Aufsuchung des Wasserstoffsuperoxyds kann man die Jodstärkereaction verwenden, obwohl dieselbe eine sichere Unterscheidung von Ozon und den höheren Oxyden des Stickstoffs nicht gestattet. Noch nicht erklärt ist eine besonders empfindliche und charakteristische Reaction mit Chromsäure, welche in Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd sogleich eine indigoblaue Färbung gibt, die beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht, während die darunter befindliche Flüssigkeit sich entfärbt; indessen zersetzt sich der blaue Körper schon nach kurzer Zeit.

Dadurch, dass das Wasserstoffsuperoxyd blankes Silberblech nicht angreift, unterscheidet es sich deutlich von dem das Silber energisch oxydirenden Ozon (s. d.).

Die quantitative Prüfung einer wässrigen Lösung auf ihren Procentgehalt an Wasserstoffsuperoxyd geschieht auf maassanalytischem Wege, indem man mit Schwefelsäure ansäuert und durch Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalt titrirt.

Verwendung findet das Wasserstoffsuperoxyd u. a. als Bleichmittel, Antisepticum, Oxydationsmittel.

3. Stickstoff.

$$\text{N} = 14.04.$$

Der Stickstoff (von der älteren Benennung „Azote“ — das Leben nicht erhaltend — lateinisch auch als Nitrogenium, Salpetererzeuger, bezeichnet) findet sich in freiem Zustande in der atmosphärischen Luft und macht etwa $\frac{4}{5}$ von deren Volum aus. Stickstoff in gebundener Form ist in den salpetersauren Salzen und im Ammoniak NH_3 enthalten, sowie in zahlreichen, dem Thier- oder Pflanzenreich entstammenden Kohlenstoffverbindungen.

Die einfachste Methode zur Gewinnung von Stickstoff besteht darin, dass man der Luft ihren zweiten Hauptbestandtheil, den Sauerstoff,

Fig. 20.



entzieht. Wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff ist hierzu der gelbe Phosphor besonders geeignet. Man legt ein abgetrocknetes Stück desselben in ein auf Wasser (zweckmässig auf einer flachen untergelegten Korkscheibe, deren wagerechte Lage durch Holzstäbchen gesichert wird) schwimmendes Porzellanschälchen, setzt eine grosse tubulirte Glocke über (die jedoch den Boden nicht eng berühren darf), entzündet den Phosphor mittelst eines langen am Ende erwärmten Drahts, den man leicht durch die Tubulatur hindurch einführen kann und verschliesst hierauf die letztere sofort mit einem luftdicht passenden Stopfen. Entsprechend der beim Verbrennen des Phosphors erfolgenden starken