

dieser Energie auf den Sauerstoff über, der durch ihre Aufnahme ozonisiert wird. Ferner tritt bei der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon eine Volumenverminderung ein, während bei der Rückverwandlung des Ozons in Sauerstoff das frühere Volumen wieder hergestellt wird. Da nun gleiche Volumen verschiedener Gase unter gleichen physikalischen Bedingungen gleich viele Molekeln enthalten (AVOGADRO'Scher Satz, S. 24), so muß sich die Anzahl der Molekeln beim Übergange des Sauerstoffs in Ozon vermindern. Da wir die Sauerstoffmolekel als aus zwei Atomen bestehend angenommen haben, die Anzahl der Atome aber unveränderlich ist, so muß die Molekel des Ozons aus mehr als zwei Atomen bestehen. Die Bestimmung seines Molekulargewichts hat ergeben, daß es der Formel O_3 entspricht. Solche verschiedene Modifikationen ein und desselben Elements, wie Sauerstoff und Ozon, nennt man allotrop (s. Allotropie).

Schon früher, als man das Ozon nur in großer Verdünnung mit Sauerstoff oder Luft kannte, bestimmte man seine Molekulargröße auf folgendem Wege. Leitet man das Gemisch von Sauerstoff und Ozon durch Terpentinöl, so wird das Ozon absorbiert. Bei einem Gehalt des Gasgemisches von 10 Volumenprozenten Ozon wird sich mithin das Volumen von 100 ccm auf 90 ccm vermindern. Erhitzt man andere 100 ccm des selben Gasgemisches, so wird das darin enthaltene Ozon zerstört und in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt und das Volumen des Gasgemisches wird dadurch, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen, von 100 auf 105 ccm erhöht. Daraus ergibt sich, daß 10 ccm Ozon 15 ccm Sauerstoff liefern, sein Molekulargewicht muß also um die Hälfte größer sein als das des Sauerstoffs, d. h. seine Molekel muß aus drei Atomen bestehen. Neuerdings ist das Molekulargewicht des Ozons auch direkt, durch Ermittlung der Dichte des nahezu reinen Ozons, bestimmt und ebenfalls = O_3 gefunden worden. Während wir uns in der Sauerstoffmolekel O_2 die beiden Atome durch zwei Valenzen miteinander verknüpft denken: $O=O$, stellt man sich die Ozonmolekel folgendermaßen konstituiert vor: $O=O=O$. In dieser Molekel ist das mittlere Sauerstoffatom vierwertig, und die große Reaktionsfähigkeit des Ozons beruht auf der Unbeständigkeit dieses Sättigungszustandes, die bewirkt, daß die Ozonmolekel leicht zerfällt: $2O_3 = 3O_2$.

Erkennung des Ozons. Infolge seiner stark oxydierenden Wirkung scheidet das Ozon aus Kaliumjodit Jod aus: $2KJ + O_3 + H_2O = 2KOH + 2J + O_2$. Jodkaliumstärkepapier wird daher durch ozonhaltige Luft blau gefärbt. Dieselbe Reaktion wird aber auch durch Wasserstoffsperoxyd, Chlor, Brom und salpetrige Säure hervorgerufen, auch verschwindet die Blaufärbung bei größeren Ozonmengen wieder, indem das freie Jod zu Jodsäure oxydiert wird. Zum Nachweis des Ozons kann man aber die bei derselben Reaktion erfolgende Bildung von Kaliumhydroxyd benutzen, indem man mit Kaliumjodidlösung rotes Lakmuspapier befeuchtet, das bei der Reaktion Blaufärbung erleidet. Auch ein mit frisch bereiteter alkoholischer Guajakharzlösung getränktes Papier wird durch Ozon blau gefärbt. Zur quantitativen Bestimmung dient das Verhalten gegen Jodkaliumlösung, indem die Menge des ausgeschiedenen Jods bestimmt wird. Wie sich aus der Gleichung ergibt, entspricht eine Molekel Ozon zwei Atomen Jod.

Wasserstoff, H.

Atomgewicht 1,008.

Läßt man verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure auf Eisen oder Zink einwirken, so entwickelt sich ein farbloses, brennbares Gas. Diese Erscheinung war schon PARACELSUS im 16. Jahrhundert bekannt, doch wurde das entweichende Gas erst 1766 durch CAVENDISH von andern brennbaren Gasen unterschieden und in seinen Eigenschaften richtig erkannt. CAVENDISH zeigte auch, daß dieses Gas bei der Verbrennung nur Wasser liefert und nannte es Hydrogenium, Wassererzeuger, während es den deutschen Namen Wasserstoff erhielt. Die umgekehrte

Reaktion, die Gewinnung des Wasserstoffs durch Zerlegung des Wassers, führte LAVOISIER 1783 aus, indem er Wasserdampf durch ein zum Glühen erhitztes eisernes Rohr leitete. Um diesen historischen wichtigen Versuch zu wiederholen, bringt man feine Eisendrehspähne oder Eisenpulver in ein Rohr, erhitzt es zum Glühen und leitet Wasserdampf hindurch (Abb. 14). Das aus dem Rohr entweichende Gas fängt

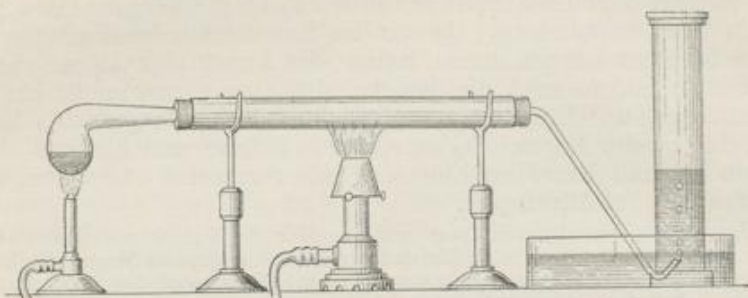


Abb. 14. Gewinnung des Wasserstoffs aus Wasser nach LAVOISIER.

man über Wasser auf. Manche Metalle, wie Kalium und Natrium, zerlegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Wasserstoff, Magnesium wirkt auf kochendes Wasser in derselben Weise ein. Die gebräuchliche Darstellung des Wasserstoffs ist

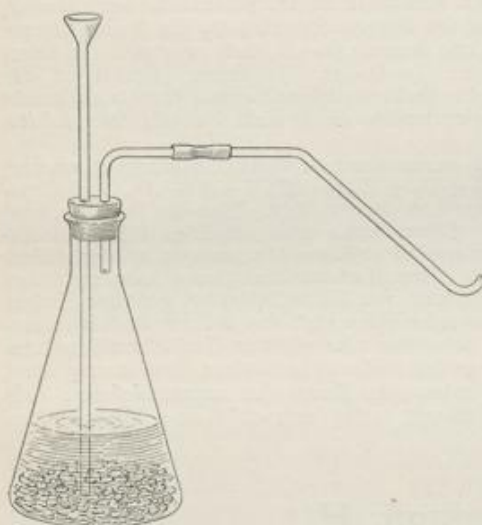


Abb. 15. Entwicklung von Wasserstoff durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Zink.

die durch Einwirkung einer verdünnten Säure auf Zink oder Eisen. Alle Säuren sind Verbindungen des Wasserstoffs, den sie bei der Einwirkung auf Metalle mehr oder weniger leicht abgeben, um ihn durch das Metall zu ersetzen, das dabei in Lösung geht. Man gibt granuliertes Zink, wie es beim Eingießen von geschmolzenem Zink in Wasser erhalten wird, in eine Entwicklungsflasche und übergießt es mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (Abb. 15). Das entweichende Gas ist durch das Aussehen, durch Geruch und Geschmack von der Luft nicht zu unterscheiden, der auffallendste Unterschied liegt in seiner Brenn-

barkeit, während es selbst die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag. Bringt man eine brennende Kerze in einen mit Wasserstoff gefüllten Zylinder, so erlischt sie, hingegen entzündet sich hierbei der Wasserstoff selbst und brennt mit blauer, kaum sichtbarer, nicht leuchtender, aber sehr heißer Flamme. In einem Gemisch von Wasserstoff mit Luft findet die Verbrennung durch die ganze Masse gleichzeitig statt, was eine sehr große Wärmeentwicklung und eine plötzliche sehr

starke Ausdehnung der Gase zur Folge hat, die Verbrennung des mit Luft gemischten Wasserstoffs erfolgt daher unter Explosionserscheinung. Bei der Entwicklung von Wasserstoff und der Anstellung der Verbrennungsversuche ist es daher erforderlich, das Gas erst dann aufzufangen, wenn die Entwicklung schon einige Zeit im Gang ist und der Wasserstoff alle Luft aus dem Apparat verdrängt hat. Das Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs ist Wasser, was sich leicht daran erkennen läßt, daß ein über die Wasserstoffflamme gehaltenes Becherglas auf der Innenseite einen feuchten Beschlag erhält, der bald in Form von Wassertropfen herabfließt.

Der Wasserstoff unterscheidet sich ferner von der Luft durch sein beträchtlich geringeres Gewicht, er ist $14\frac{1}{2}$ mal leichter als Luft und steigt infolgedessen in ihr empor. Um die geschilderten Verbrennungsversuche an einem mit Wasserstoff gefüllten Zylinder vorzunehmen, muß man diesen daher mit der Öffnung nach unten halten. Der Wasserstoff ist das leichteste aller bekannten Gase, der Sauerstoff ist nahezu 16mal schwerer, genau ist das Verhältnis 1:15,88. Ein Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und unter 760 mm Druck 0,08989 g, ein Kubikmeter demnach 89,87 g. Auf diesem geringen Gewicht beruht seine Verwendung zur Luftschiffahrt. Da 1 cbm Luft von 0° und unter Atmosphärendruck 1293 g wiegt, so besitzt 1 cbm Wasserstoff an der Erdoberfläche einen Auftrieb von 1,2 kg. Hieraus ist leicht zu berechnen, wie groß ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon sein muß, um ein bestimmtes Gewicht zu heben. Meistens findet indessen des niedrigeren Preises wegen zum Füllen der Luftballons das aus Steinkohlen gewonnene Leuchtgas Verwendung, das etwas weniger als halb so schwer ist als die Luft. Dem geringen Gewicht des Wasserstoffs entspricht seine Beweglichkeit. Es ist ein allgemeines Gesetz, daß die Gase um so schneller durch poröse Wände diffundieren oder aus feinen Öffnungen ausströmen, je leichter sie sind, dem Wasserstoff kommt daher die größte Diffusionsgeschwindigkeit zu (S. 19). Das ist bei der Aufbewahrung des Gases wohl zu beachten. Am besten wird es in gläsernen oder metallenen Gasometern über Wasser aufbewahrt, da seine Löslichkeit in Wasser nur gering ist. Ein Liter Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa 19 ccm Wasserstoff. Einige Metalle, namentlich das Palladium, besitzen die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbieren. Obwohl das Palladium das 900fache seines Volumens an Wasserstoff aufzunehmen vermag, nimmt sein Volumen dabei nur wenig zu, es enthält den Wasserstoff also in einem sehr verdichteten Zustande. Auf dieser Fähigkeit, Wasserstoff aufzulösen und ihn beim Erhitzen wieder abzugeben, beruht es auch, daß einige Metalle, wie Eisen und Platin, bei Rotglut für Wasserstoff durchlässig werden.

Durch Druck allein vermag man den Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht in flüssigen Zustand überzuführen, hingegen gelingt die Verflüssigung durch sehr starke Abkühlung. Nachdem verschiedene Versuche, den unter starkem Druck stehenden und stark abgekühlten Wasserstoff durch Aufhebung des Drucks und die dadurch herbeigeführte plötzliche Ausdehnung bis unter seinen Siedepunkt abzukühlen (S. 44), nur bis zur Nebelbildung geführt hatten, gelang DEWAR 1898 die vollkommene Verflüssigung, indem er das durch schnelle Verdunstung flüssiger Luft auf -205° abgekühlte und unter einem Druck von 180 Atmosphären stehende Gas durch eine feine Öffnung in ein

luftleeres Gefäß strömen ließ. Der Wasserstoff verdichtet sich hierbei zu einer farblosen Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei -252° siedet. Sie ist die leichteste aller bekannten Flüssigkeiten, ihr spezifisches Gewicht, bezogen auf Wasser, beträgt 0,07. Wird die Verdunstung des flüssigen Wasserstoffs durch Verminderung des Drucks befördert, so erstarrt er schließlich, wenn seine Temperatur auf -258° herabgegangen ist, zu einem durchsichtigen Eise (DEWAR).

Der Wasserstoff besitzt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr geringe Reaktionsfähigkeit, Fluor ist das einzige Element, mit dem er sich ohne äußere Energiezufuhr verbindet. Mit einem andern gasförmigen Elemente, dem Chlor, verbindet er sich energisch unter dem Einfluß des Lichts. Seine Entzündungstemperatur liegt bei 600° , sehr hoch ist seine Verbrennungstemperatur, doch findet der reine Wasserstoff zu Heizzwecken nur in besonderen Fällen Verwendung, so zum Schmelzen von Platin und Quarz, indessen ist hier der Wasserstoffflamme durch die hohe Temperatur des elektrischen Ofens ein erfolgreicher Konkurrent erstanden. Die Temperatur der Wasserstoffflamme beträgt in der Luft gegen 2000° , in reinem Sauerstoff etwa 2800° . Zur Erzeugung einer solchen Flamme dient das Knallgasgebläse. Unter Knallgas versteht man ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in

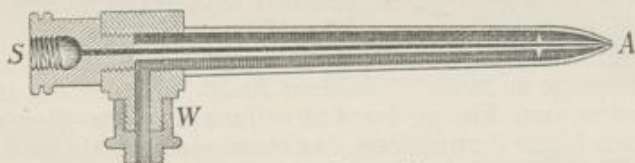


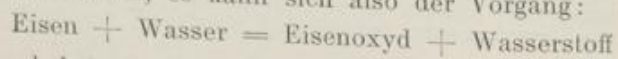
Abb. 16. Knallgasgebläse.

dem Verhältnis, in dem sie sich zu Wasser vereinigen, d. h. eine Mischung aus einem Volumen Sauerstoff und zwei Volumen Wasserstoff. Um ohne Explosionsgefahr eine Knallgasflamme zu erhalten, bedient man sich des in Abb. 16 wiedergegebenen Hahns. Bei W strömt der Wasserstoff, bei S der Sauerstoff unter starkem Druck in den Hahn, den beide bei A verlassen, sie werden also erst in der Flamme selbst gemischt. Das Knallgasgebläse dient zur Erzeugung des DRUMMOND'schen Kalklichts, bei dem durch die Flamme ein Stück gebrannter Kalk zur Weißglut erhitzt wird, wobei es eine intensive Lichtwirkung entfaltet.

Das gewöhnliche, aus Steinkohlen bereitete Leuchtgas besteht etwa zur Hälfte seines Volumens aus freiem Wasserstoff und verdankt ihm einen großen Teil seiner Heizkraft. Auch bei Fäulnis- und Gärungsprozessen vieler organischer Substanzen wird freier Wasserstoff abgeschieden, und solchen Zersetzungs Vorgängen verdankt er sein Vorkommen in den Darmgasen. Auch in vulkanischen Gasen und in dem bergmännisch gewonnenen Steinsalz kommt er vor und ist infolgedessen, allerdings nur in Spuren, in der Luft enthalten. In enormen Mengen tritt er hingegen in der Sonnenatmosphäre auf. In Verbindungen ist der Wasserstoff sehr verbreitet. Die wichtigste davon ist das Wasser, das 11,2% Wasserstoff enthält, ferner bildet er einen Bestandteil sämtlicher Säuren und nach vielen Tausenden zählen die wasserstoffhaltigen „organischen“, d. h. kohlenstoffhaltigen Verbindungen.

Fein verteiltes Platin, Platinschwamm oder Platinmohr, vermag große Mengen Sauerstoff auf seiner Oberfläche zu verdichten. In diesem Zustande besitzt der Sauerstoff die Fähigkeit, ohne äußere Wärmezufuhr die Entzündung des Wasserstoffs herbeizuführen. Hiervon wurde bei dem DOBEREINER'schen Feuerzeug Gebrauch gemacht, in dem aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, der auf einen Platinschwamm strömt. Durch die Wirkung des verdichteten Sauerstoffs auf den Wasserstoff tritt so starke Erwärmung ein, daß der Platinschwamm zum Glühen kommt und der Wasserstoff sich entzündet. Eine derartige Wirkung, wie sie das Platin hier ausübt, das eine Reaktion herbeiführt, ohne selbst an ihr teilzunehmen, wird eine katalytische oder Kontaktwirkung genannt (s. Katalyse).

Der Wasserstoff vermag sich nicht nur mit freiem Sauerstoff zu verbinden, sondern er ist auch imstande, vielen chemischen Verbindungen ihren Sauerstoff zu entziehen, um sich mit ihm zu Wasser zu vereinigen. Diese Wirkung übt er z. B. auf Metalloxyde in der Wärme aus. Bringt man Eisenoxyd (Eisenrost) in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, leitet Wasserstoff darüber und erhitzt das Rohr, so dient der Sauerstoff des Eisenoxyds zur Verbrennung des Wasserstoffs, während in dem Rohr metallisches Eisen zurückbleibt. Dieser Vorgang ist die Umkehrung des oben geschilderten Versuchs von LAVOISIER, der Wasserstoff dadurch gewann, daß er Wasserdampf über erhitztes Eisen leitete, es kann sich also der Vorgang:



auch in umgekehrter Richtung vollziehen (vgl. Umkehrbare Reaktionen). Entzieht man einer Verbindung den Sauerstoff, so sagt man, sie wird reduziert, die Reduktion ist mithin die Umkehrung der Oxydation (S. 41). Der Wasserstoff übt also in der Hitze eine energische Reduktionswirkung aus. Auch in der Kälte vermag er unter ganz bestimmten Bedingungen als kräftiges Reduktionsmittel zu wirken. Leitet man reinen Wasserstoff durch eine Lösung des durch seine rote Farbe charakterisierten Kaliumbichromats, so findet keine Veränderung statt, gibt man aber die Kaliumbichromatlösung in ein Gefäß, in dem aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird, so wandelt sich die rote Farbe der Lösung bald in grün um. Dies rührt daher, daß dem Kaliumbichromat, einer sehr sauerstoffreichen Verbindung, ein Teil seines Sauerstoffs durch den sich entwickelnden Wasserstoff entzogen wird, wodurch es in eine grüne Verbindung übergeht. Diese reduzierende Wirkung kommt also nicht dem Wasserstoff an und für sich zu, sondern nur dem aus einer Verbindung, hier aus der Schwefelsäure, austretenden.

Status nascens. Diese Erscheinung einer vermehrten Reaktionsfähigkeit im Augenblick des Austritts aus einer Verbindung findet sich auch bei andern Elementen. Man nennt den Zustand, in dem sich die Elemente hierbei befinden, den Status nascens und erklärt die energische Wirkung, die sie in diesem Zustande ausüben, durch die Annahme, daß die freiwerdenden Atome ihr Bindungsbestreben noch nicht gegenseitig gesättigt haben, daß also beim naszierenden Wasserstoff die Wasserstoffatome noch nicht zu den Molekeln H_2 zusammengetreten sind und ihr Bindungsbestreben daher auch andern Elementen gegenüber geltend machen.

Oxydation und Reduktion. Unter Oxydation verstand man ursprünglich eine Reaktion, bei der eine Verbindung mit Sauerstoff stattfindet, unter Reduktion, den entgegengesetzten Vorgang, also die Trennung vom Sauerstoff. Da Reduktionswirkungen in erster Linie vom Wasserstoff bei höherer Temperatur oder im Status nascens ausgeübt werden, so hat man beide Begriffe erweitert und versteht heute unter Oxydation sowohl eine Verbindung mit Sauerstoff, als auch eine Entziehung von Wasserstoff, und unter Reduktion sowohl eine Entziehung von Sauerstoff als eine Verbindung mit Wasserstoff.

Darstellung des Wasserstoffs (S. 50). Die Zerlegung des Wassers durch glühendes Eisen, wie sie von LAVOISIER zuerst ausgeführt wurde, vollzieht sich nach der Gleichung:



Die Zerlegung des Wassers durch Natrium:



Die Entwicklung von Wasserstoff aus verdünnter Schwefelsäure durch Einwirkung von Zink:



Auch aus Kalilauge kann man durch Einwirkung von Zink oder Eisen Wasserstoff entwickeln. Am besten gibt man ein Gemisch von Zinkstaub und Eisenpulver zu der in einem Kölbchen befindlichen Kalilauge und erwärmt:



Die Gewinnung des Wasserstoffs aus Wasser findet auch bei der Bildung des zu Heizzwecken in der Technik dienenden Wassergases statt, das sich bei der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf glühende Kohlen bildet und im wesentlichen aus Wasserstoff und Kohlenoxydgas besteht: $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$. Auch reinen Wasserstoff sucht man neuerdings in großem Maßstabe auf diesem Wege zu gewinnen, indem man das Wassergas über erhitztes Calciumcarbid leitet, das sowohl das Kohlenoxyd, wie die stets im Wassergas enthaltenen Gase Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff aufnimmt.

Wasser.

Bei der Verbrennung des Wasserstoffs entsteht Wasser, während sich umgekehrt das Wasser durch den elektrischen Strom in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen läßt. Das Wasser ist demnach eine Verbindung aus Wasserstoff und Sauerstoff. Werden die beiden Gase miteinander gemischt und in einem geschlossenen Gefäße aufbewahrt, so tritt keine nachweisbare Veränderung ein, erhitzt man aber das Gasgemisch, so findet bei etwa 600° unter sehr starker Erwärmung und dadurch hervorgerufener heftiger Explosionserscheinung die chemische Vereinigung der beiden Elemente statt und es entsteht eine Substanz mit ganz andern Eigenschaften als sie Wasserstoff und Sauerstoff besitzen. Diese neue Substanz ist das Wasser. Die Verbindung der beiden Elemente braucht nicht durch direkte Wärmezufuhr, sie kann auch durch den elektrischen Funken herbeigeführt werden. Die hierbei nur an einer Stelle des Gasgemisches stattfindende Erwärmung veranlaßt den chemischen Vorgang nur an dieser Stelle, aber hierbei wird soviel Wärme entwickelt, daß die benachbarten Teile schnell auf die Entzündungstemperatur gebracht werden, so daß sich die Reaktion scheinbar durch die ganze Masse gleichzeitig vollzieht. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Entzündung in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff fortpflanzt, beträgt 2810 m in der Sekunde.

Das Verhältnis, in dem sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigen, läßt sich ermitteln, wenn man das Wasser wieder in seine Bestandteile zerlegt und sie getrennt auffängt. Das gelingt durch die Wirkung des elektrischen Stroms. Zwar leitet ganz reines Wasser den elektrischen Strom nicht und wird infolgedessen auch nicht von ihm zerlegt, versetzt man es aber mit einer sehr geringen Menge einer

Säure, z. B. Schwefelsäure, so wird es zu einem Leiter der Elektrizität und wird dann unter dem Einfluß des elektrischen Stroms in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Hierzu dient der in Abb. 17 dargestellte Apparat. Das u-förmige Rohr ist ganz mit angesäuertem Wasser gefüllt, die im Innern der beiden Schenkel befindlichen Elektroden bestehen aus Platinblech. Durch den von der Batterie ausgehenden elektrischen Strom wird das Wasser zerlegt, und zwar scheidet sich an dem negativen Pol, der Kathode, Wasserstoff, am positiven Pol, der Anode, Sauerstoff ab. Es zeigt sich nun, daß das Volumen des abgeschiedenen Wasserstoffs genau doppelt so groß ist als das des Sauerstoffs. Auch der umgekehrte Vorgang, die Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff, führt zu demselben Ergebnis. Werden zwei Raumteile Wasserstoff und ein Raumteil Sauerstoff in einem oben geschlossenen, unten in ein Gefäß mit Quecksilber tauchenden graduierten Glasrohr (Eudiometer) durch den elektrischen Funken zur Explosion gebracht, so füllt sich das Rohr vollständig mit Quecksilber, während sich die innere Wandung des Gefäßes mit einigen Wassertröpfchen bedeckt. Es ist also weder Sauerstoff noch Wasserstoff übriggeblieben, d. h. zwei Vol. Wasserstoff haben sich mit einem Vol. Sauerstoff zu Wasser verbunden. Sorgt man bei diesem Versuch

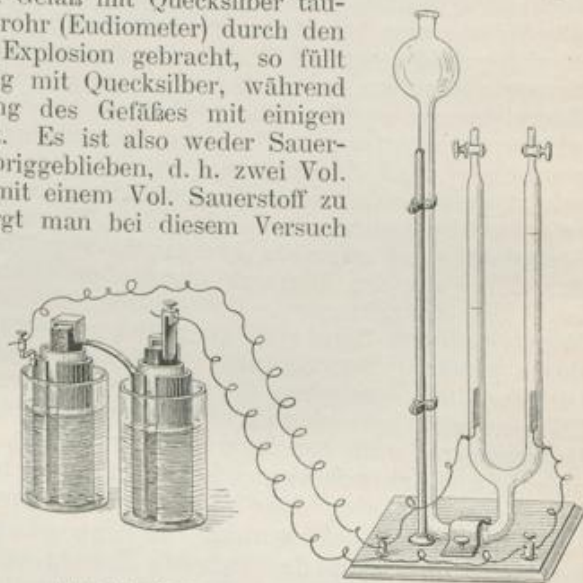
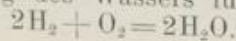


Abb. 17. Elektrolytische Zerlegung des Wassers.

Sorgt man bei diesem Versuch dafür, daß das entstehende Wasser sich nicht als Flüssigkeit abscheidet, sondern gasförmig bleibt, indem man das Eudiometerrohr in ein weiteres Rohr stellt, das von Wasserdampf durchströmt wird, so zeigt sich ferner, daß auch das Volumen des entstandenen Wasserdampfs zu dem der beiden elementaren Gase in einem sehr einfachen Verhältnis steht. Es bilden nämlich

2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff = 2 Vol. Wasserdampf
(vgl. das GAY-LUSSAC'sche Gasreaktionsgesetz, S. 22).

Hiernach ist auch leicht zu berechnen, in welchem Gewichtsverhältnis sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigen. Ein Liter Wasserstoff wiegt (bei 0° und unter Atmosphärendruck) 0,0899 g, ein Liter Sauerstoff 1,4296 g, das Gewicht von zwei Vol. Wasserstoff verhält sich mithin zu dem von einem Vol. Sauerstoff wie 1 : 7,936 oder das Wasser enthält 11,19% Wasserstoff und 88,81% Sauerstoff. Da nach dem AVOGADRO'schen Satz alle Gase unter gleichen physikalischen Bedingungen im gleichen Raume dieselbe Molekelzahl enthalten (S. 24) und da sowohl die Molekeln des Wasserstoffs, als die des Sauerstoffs aus je zwei Atomen bestehen (S. 30), so läßt sich die Reaktion, die zur Bildung des Wassers führt, durch die Gleichung ausdrücken:



Daß das Wasser eine chemische Verbindung darstellt, ergibt sich aus seiner konstanten Zusammensetzung, aus der gänzlichen Verschiedenheit seiner Eigenschaften von denen der Elemente, aus denen es entstanden ist, und aus der Unmöglichkeit, es auf mechanischem Wege in seine Bestandteile zu zerlegen. Während sich in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff die beiden Gase dadurch trennen lassen, daß der Wasserstoff als das leichtere Gas poröse Membranen beträchtlich schneller durchdringt, daß er eine größere Diffusionsgeschwindigkeit besitzt (S. 19), oder dadurch, daß man ihre verschiedene Löslichkeit in Flüssigkeiten dazu benutzt, ist ihre Trennung im Wasser nur durch energische chemische Eingriffe möglich.

Bei der Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser wird sehr viel Wärme entwickelt. Wenn nun bei der Bildung des Wassers aus den Elementen Wärme, d. h. Energie frei wird, so ergibt sich daraus, daß das Wasser eine energieärmere Substanz ist als die Stoffe, aus denen es sich gebildet hat. Will man das Wasser wieder in Wasserstoff und Sauerstoff spalten, so ist das nur dadurch möglich, daß ihm dieselbe Energiemenge, die bei seiner Bildung als Wärme frei geworden ist, wieder zugeführt wird. Das kann einmal durch direkte Wärmezufuhr geschehen; wird Wasserdampf auf sehr hohe Temperatur, über 2000° erhitzt, so dissoziiert er in Wasserstoff und Sauerstoff. Die zur Spaltung erforderliche Energie kann aber dem Wasser auch in einer anderen Energieart, und zwar als Elektrizität zugeführt werden, wie das bei der Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom der Fall ist. Die Energiemenge, die erforderlich ist, um das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen, ist in diesen Elementen in ihrem gewöhnlichen Zustande nicht zu erkennen, sie ist latent und tritt erst bei chemischen Umsetzungen wieder in Erscheinung. Jedes Element und jede chemische Verbindung besitzt einen bestimmten Energievorrat und der Hauptunterschied zwischen einer chemischen Verbindung und dem Gemisch der Elemente, aus dem sie besteht, liegt in dem Unterschied des latenten Energiegehalts. Demnach ist eine chemische Reaktion ein Vorgang, bei dem der latente Energiegehalt eines Systems eine Änderung erfährt. Diese Änderung des Energiegehalts macht sich gewöhnlich als Wärmetönung bemerkbar. Die meisten chemischen Reaktionen sind von Wärmeentwicklung begleitet, d. h. es wird Energie nach außen abgegeben und das Reaktionsprodukt hat einen geringeren Energievorrat als die Ausgangsstoffe. Solche Verbindungen, die unter Wärmeaustritt erfolgen, heißen exothermische; im Gegensatz zu ihnen stehen diejenigen, die unter Wärmeabsorption entstehen, die endothermische genannt werden. Dieselbe Wärmemenge, die der endothermischen Verbindung zugeführt wird, wird bei ihrer Zersetzung wieder frei, diese Verbindungen werden also unter Wärmeentwicklung zerfallen, wie das bei manchen explosiven Stoffen der Fall ist. (Weiteres s. unter Thermochemie.)

In Anbetracht der großen Heizkraft des Wasserstoffs und seines reichlichen Vorkommens im Wasser würde er ein sehr billiges Heizmaterial darstellen, wenn er mit geringen Kosten aus dem Wasser zu gewinnen wäre. Aus den soeben erörterten Gründen kann diese Gewinnung nur unter Aufwendung derselben Energiemenge erfolgen, die bei der Verbrennung des Wasserstoffs zurückgewonnen wird, und

da die Erzeugung dieser Energie durch den elektrischen Strom oder auf den andern Wegen, auf denen man den Wasserstoff aus seinen Verbindungen gewinnen kann, mit Kosten verknüpft ist, die den Wert der durch die Verbrennung erzeugten Wärmemenge bei weitem übertreffen, so kommt der Wasserstoff als Heizmaterial nur dort in Frage, wo es nicht auf die Gesamtmenge der Wärme ankommt, sondern auf die hohe, für bestimmte Zwecke erforderliche Temperatur, die durch die Verbrennung anderer Substanzen nicht zu erreichen ist.

Das Wasser spielt in allen drei Aggregatzuständen, als Eis, Wasser und Dampf, eine wichtige Rolle. Wasser, das auf 0° abgekühlt ist, kann bei dieser Temperatur beliebig lange aufbewahrt werden, ohne zu erstarren, sofern dafür gesorgt ist, daß auch die Temperatur der Umgebung nicht unter 0° sinkt. Die Erstarrung erfolgt erst bei weiterer Wärmeentziehung, wobei das gefrierende Wasser die Temperatur von 0° beibehält, bis es sich vollständig in Eis verwandelt hat. Umgekehrt ist Eis von 0° in einer Umgebung von 0° beständig, erst bei weiterer Wärmezufuhr beginnt es zu schmelzen, doch behält die schmelzende Masse die Temperatur von 0° , bis sie völlig geschmolzen ist. Die Temperatur von 0° ist also diejenige, bei der Eis und Wasser nebeneinander bestehen können (S. 36). Unterhalb 0° ist nur Eis, oberhalb 0° nur Wasser beständig. Daß sich das Eis in einer Umgebung von 0° noch nicht in Wasser verwandelt, rührt daher, daß es beim Schmelzen Wärme aufnimmt, die ihm von außen zugeführt werden muß, und genau dieselbe Wärmemenge wird wieder frei, wenn Wasser zu Eis erstarrt. Diese freiwerdende Wärme muß es an die Umgebung abgeben können, diese muß also kälter sein als 0° . Die zur Umwandlung des Eises von 0° in Wasser von 0° erforderliche Wärme, die verbraucht wird, ohne eine Temperaturerhöhung zu bewirken, wird latente Wärme genannt (latens, verborgen). Die Wärmemenge, die 1 g Eis von 0° zugeführt werden muß, um es in Wasser von 0° zu verwandeln, ist ebensogroß als diejenige, die 1 g Wasser von 0° auf 80° , oder die 80 g Wasser von 0° auf 1° erwärmt, sie beträgt also 80 Kalorien.¹ Dasselbe Verhältnis besteht zwischen Wasser von 100° und Dampf von 100° , auch hier bedarf das Wasser, um sich in Dampf zu verwandeln, noch einer Wärmezufuhr, die im Dampf als „latente“ Wärme vorhanden ist, und die bei der Rückverwandlung des Dampfes in Wasser wieder frei wird. Die latente Wärme des Wasserdampfes beträgt 537, d. h. um 1 g Wasser von 100° in Dampf derselben Temperatur zu verwandeln, ist die Wärmemenge erforderlich, die 537 g Wasser von 0° auf 1° erwärmt, also 537 Kalorien.

Da bei der Verdunstung des Wassers Wärme gebunden wird, so findet hierbei Abkühlung statt. Hierauf beruht die Anwendung der in heißen Ländern gebräuchlichen Kühlkrüge (Alkarrazas) aus porösem Ton, an deren Oberfläche das hindurchsickernde Wasser verdunstet. Der Inhalt der Gefäße kann sich hierbei um $5-10^{\circ}$ unter die Temperatur der Umgebung abkühlen.

Die Temperatur von 0° für den Schmelzpunkt und 100° für den Siedepunkt haben nur für Wasser Gültigkeit, das unter dem Druck einer Atmosphäre steht, Schmelzpunkt und Siedepunkt sind mit dem Druck veränderlich. Für den Schmelzpunkt ist der Einfluß des Drucks sehr

¹ Unter einer Kalorie versteht man die Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 g Wasser um 1° zu erwärmen. Vgl. Thermochemie.

gering. Da das Wasser sich bei der Umwandlung in Eis ausdehnt, so wird jede Vermehrung des Drucks dieser Umwandlung entgegenwirken, denn es ist ein allgemeines Gesetz, daß jede Veränderung eines Zustandes, die mit einer Verminderung des Volumens verknüpft ist, durch Druck begünstigt wird, jede Veränderung, bei der eine Vermehrung des Volumens stattfindet, wird durch Druck erschwert. Druck wirkt der Ausdehnung des gefrierenden Wassers entgegen, eine Vermehrung des Drucks wird daher eine Verzögerung des Gefrierens zur Folge haben, d. h. bei starkem Druck gefriert das Wasser bei 0° noch nicht. Eine Verminderung des Drucks muß die entgegengesetzte Wirkung haben und das Gefrieren befördern. So erstarrt das Wasser im luftleeren Raume nicht bei 0° , sondern schon bei $+0,0073^{\circ}$. Aus demselben Grunde begünstigt der Druck das Schmelzen des Eises, da es mit einer Volumenverminderung verknüpft ist. Hierauf beruht es, daß man zwei Eisstücke durch Zusammenpressen gewissermaßen aneinander schweißen kann. Aus der Temperaturerniedrigung von $0,0073$ als Wirkung des Drucks einer Atmosphäre ergibt sich, daß ein Druck von 136 Atmosphären erforderlich ist, um den Gefrierpunkt des Wassers auf -1° zu erniedrigen.

Nur reines Wasser zeigt unter Atmosphärendruck den Gefrierpunkt von 0° , löst man irgendeinen Stoff darin auf, so wird der Gefrierpunkt erniedrigt. Das kommt bei den Kältemischungen in Betracht, die man durch Mischen von Eis mit Salzen erhält. Wie beim Schmelzen, so wird auch bei der Auflösung eines festen Körpers Wärme verbraucht, diese, die Lösungswärme, wird der Lösung selbst entzogen, die sich dadurch abkühlt. Viel erheblicher ist die Abkühlung, wenn man statt des Wassers Schnee oder Eis verwendet. Gibt man Eis in eine Salzlösung, so löst es sich darin solange auf, bis der Gefrierpunkt der Lösung erreicht ist, und da die Gefrierpunkte konzentrierter Salzlösungen sehr tief liegen, so kann man hierdurch beträchtliche Temperaturerniedrigungen erzielen, die sowohl durch den zum Lösen des Salzes, als zum Schmelzen des Eises erforderlichen Wärmeverbrauch hervorgerufen werden. In einer Mischung von einem Teil Kochsalz mit zwei Teilen Schnee oder zerkleinerten Eises sinkt die Temperatur auf -20° , ein Teil Schnee und zwei Teile kristallisiertes Calciumchlorid geben eine Temperaturerniedrigung von -40° .

In viel stärkerem Maße als der Schmelzpunkt, ist der Siedepunkt vom Druck abhängig. Die Verwandlung des Wassers in Dampf ist mit einer sehr starken Ausdehnung verbunden, Druck wird diese Umwandlung also verzögern. Der Siedepunkt des Wassers beträgt unter einem Druck von

1	2	3	4	5	6	10	Atmosphären.
100°	120,6°	133,9°	144°	152,2°	159,2°	180°	

Beträgt der Druck weniger als eine Atmosphäre, so sinkt der Siedepunkt unter 100° . Die Umwandlung in Dampf findet aber nicht nur beim Siedepunkt des Wassers statt, sondern bei jeder Temperatur. Die Umwandlung einer Flüssigkeit in Dampf unterhalb ihres Siedepunktes nennt man Verdunstung, sie dauert solange an, bis der Raum über der Flüssigkeit eine bestimmte Menge Dampf aufgenommen hat, die von der Temperatur abhängig ist, aber unabhängig davon, ob sich Luft oder andere Gase in dem Raum befinden (vgl. S. 20). Wie der

Wasserdampf bei 100° dem normalen Luftdruck das Gleichgewicht zu halten vermag, also selbst den Druck einer Atmosphäre ausübt, so übt er auch bei jeder andern Temperatur einen bestimmten Druck aus. Man nennt diesen Druck die Tension oder Spannung des Wasserdampfs, und zwar beträgt sie bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
4,6	9,16	17,39	31,54	54,9	92	148,9	233,3	354,9	525,5
100°	120°	150°	200°						
760	1491	3581	11689	mm Quecksilberdruck.					

Auch bei allen andern Flüssigkeiten, überhaupt bei allen flüchtigen Substanzen, entspricht jeder Temperatur eine bestimmte Dampfspannung. Diese Angaben über die Größe der Dampfspannung gelten aber nur für reines Wasser, die wässrige Lösung eines festen Körpers siedet noch nicht bei 100°, während also der Erstarrungspunkt durch gelöste Stoffe herabgedrückt wird, wird der Siedepunkt dadurch erhöht, d. h. die Dampfspannung wird erniedrigt.

Da sich Wasser bei jeder Temperatur in Dampf verwandelt, so ist die Luft niemals trocken. Ein Liter Luft löst bei

0°	0,0049 g Wasser
10°	0,0094 g „
20°	0,0171 g „

Viele Substanzen besitzen die Fähigkeit, das Wasser aus der Luft an sich zu ziehen. Läßt man z. B. konzentrierte Schwefelsäure in offenem Gefäße an der Luft stehen, so vermehrt sie ihr Volumen durch Wasserstoffaufnahme, Chlorcalcium zerfließt an der Luft, weil es sich in dem der Luft entzogenen Wasser löst. Solche Substanzen nennt man hygroskopisch (Hygroskop, Feuchtigkeitsanzeiger: *hygrós, feucht; skopéō, ich beobachte*). Man benutzt sie, um einen beschränkten Luft-raum von Feuchtigkeit möglichst zu befreien und dadurch andere Substanzen zu trocknen. Hierzu dienen die Exsikkatoren (Abb. 18), die ein Trockenmittel, wie Schwefelsäure oder geschmolzenes Chlorcalcium, enthalten und in die man ein Schälchen mit der zu trocknenden Substanz bringt. In dem Maße, wie das Trockenmittel der Luft im Exsikkator die Feuchtigkeit entzieht, geht das Wasser, das der Substanz im Schälchen anhaftet, in die Luft über und wird wiederum vom Trockenmittel aufgenommen. Je begieriger das Trockenmittel das Wasser aufnimmt, desto schneller vollzieht sich dieser Prozeß, der um so vollständiger ist, je größer der Unterschied der Hygroskopizität zwischen dem Trockenmittel und der betreffenden Substanz ist. Von den üblichen Trockenmitteln wirkt am energischsten das Phosphorpentoxyd, dann folgt die Schwefelsäure, dann das Chlorcalcium. Da die Dampfspannung des Wassers vom Druck abhängt, so wird die Verdunstung im luftleeren Raume schneller erfolgen als im luftgefüllten, man bedient sich daher häufig solcher Exsikkatoren, die durch Anschluß an die Wasserstrahlluftpumpe evakuiert werden können (Abb. 19).



Abb. 18. Exsikkator.



Abb. 19. Exsikkator.

Auch das Eis besitzt bei jeder Temperatur eine bestimmte Dampfspannung, d. h. auch das Eis verdunstet. Kühlt man Wasser mit Vermeidung jeder Erschütterung ab, so läßt es sich auf mehrere Grade unter 0° bringen, ohne zu erstarren, erstarrt aber dann plötzlich, wenn ein Eiskriställchen hineingebracht wird, wobei die Temperatur auf 0° steigt. Eine solche unter ihren normalen Gefrierpunkt abgekühlte Flüssigkeit nennt man überkaltet. Während nun die Dampfspannung des Eises von 0° und die des Wassers von 0° dieselbe ist, besitzt unterhalb 0° das Eis eine geringere Dampfspannung, also eine geringere Neigung zu verdunsten, als das überkaltete Wasser. Das ist der Grund, weshalb unter 0° Eis und Wasser nicht nebeneinander bestehen können, denn das Eis würde infolge seiner geringeren Dampfspannung ebenso auf das Wasser einwirken, wie das Trockenmittel im Exsikkator, es müßte also gewissermaßen das Wasser in das Eis überdestillieren. Man kann daher den Schmelzpunkt als die Temperatur bezeichnen, bei der Eis und Wasser dieselbe Dampfspannung besitzen, nur bei gleicher Dampfspannung sind sie nebeneinander beständig.

Während sich fast alle Substanzen beim Erwärmen ausdehnen, vermindert das Wasser sein Volumen, wenn es von 0° auf $+4^{\circ}$ erwärmt wird. Erwärmt man Wasser von $+4^{\circ}$, so dehnt es sich aus, kühlt man es ab, so dehnt es sich ebenfalls aus, bei $+4^{\circ}$ liegt also seine größte Dichte. Während ein ccm Wasser von $+4^{\circ}$ 1 g wiegt (S. 5), beträgt das Gewicht eines ccm Wasser von 100° 0,9584 g, und von 0° 0,99987 g. Dasselbe spezifische Gewicht wie bei 0° besitzt das Wasser bei $+8^{\circ}$. Während die Ausdehnung bei der Abkühlung des Wassers von $+4^{\circ}$ auf 0° nur gering ist, findet beim Übergange in Eis eine bedeutende Volumenvermehrung statt. Das spezifische Gewicht des Eises von 0° beträgt 0,9167, Eis ist demnach etwa um den elften Teil leichter als Wasser. Bei weiterer Abkühlung des Eises verhält es sich, wie alle festen Körper, d. h. es vermindert sein Volumen, ohne aber je die Dichte des Wassers zu erreichen. Die Erscheinung, daß das Eis ein geringeres Gewicht besitzt als das Wasser, ist von hervorragender Bedeutung für viele Vorgänge in der Natur. Dank dem Umstande, daß das Wasser bei $+4^{\circ}$ seine größte Dichte besitzt, sinkt in stehenden Gewässern bei Winterkälte das kälteste Wasser nicht zu Boden, sondern sammelt sich an der Oberfläche und das daraus entstehende Eis bildet eine Decke, die als schlechter Wärmeleiter das darunter befindliche Wasser vor allzustarker Abkühlung schützt. Auch die Verwitterungsvorgänge der Gesteine sind hauptsächlich auf die Ausdehnung zurückzuführen, die das in die Spalten und Ritze eingedrungene Wasser beim Gefrieren erfährt, wobei es einen gewaltigen Druck auszuüben vermag. Viel bedeutender als die Volumenvermehrung bei der Umwandlung des Wassers in Eis ist die bei seinem Übergange in Dampf. Ein Liter Dampf von 100° hat ein Gewicht von 0,59 g, d. h. 1 l Wasser von 100° gibt 1640 l Dampf. Das Gewicht des Wasserdampfs beträgt etwa $\frac{2}{3}$ von dem der Luft, woraus folgt, daß feuchte Luft leichter ist als trockne.

Die Farbe des reinen Wassers ist in dicker Schicht blau. Dieselbe Farbe besitzt das Eis, wie an dem reinen Blau des Gletschereises zu erkennen ist. Das Eis besitzt eine kristallinische Beschaffenheit. An derben Stücken ist das weniger gut zu erkennen, sehr gut aber an Schneeflocken, die sich nach allen Seiten unbehindert ausbilden können

und meistens die Form sechsstrahliger Sterne besitzen. Die Eiskristalle gehören dem hexagonalen System an (S. 40). Für viele Stoffe besitzt das Wasser ein starkes Lösungsvermögen, das meistens mit der Temperatur zunimmt. Auch Gase lösen sich mehr oder weniger leicht in Wasser auf, ein Vorgang, den man als Absorption bezeichnet. Flüssigkeiten mischen sich entweder in jedem Verhältnis mit Wasser, wie Alkohol oder Essigsäure, oder sie lösen sich nur bis zu einem gewissen Grade, wie Äther, oder gar nicht, wie fette Öle.

Das Wasser bildet auch einen sehr wesentlichen Bestandteil aller tierischen und pflanzlichen Organe, etwa 63% des Gesamtgewichts des menschlichen Körpers bestehen aus Wasser, ferner sei der durchschnittliche Wassergehalt einiger wichtiger Nahrungsmittel angegeben: Rindfleisch 70%, Kalbfleisch 75%, Fisch 80%, Erbsen 14% Weizenmehl 12,5%, Weizenbrot 37%, Kartoffeln 75%.

Kristallwasser. Viele in Wasser lösliche Stoffe besitzen die Eigenschaft, beim Ausscheiden aus der Lösung eine bestimmte Menge Wasser zu binden. Sie besitzen dann eine andere Kristallform, als in wasserfreiem Zustande. Das gebundene Wasser, dessen Menge zu der wasserfreien Verbindung in einem unveränderlichen Verhältnis steht, wird Kristallwasser, die kristallwasserhaltigen Verbindungen selbst werden Hydrate genannt. Durch Erwärmen lassen sich solche Verbindungen wieder entwässern. Um zu erkennen, ob eine Substanz Kristallwasser enthält, erhitzt man sie in einem Glasröhrchen, wobei sich, wenn Kristallwasser vorhanden ist, an dem kälteren Teil des Röhrchens ein Beschlag von Wassertröpfchen bildet.

Destilliertes Wasser. Der Vorgang, durch den eine Flüssigkeit unter Anwendung von Wärme in Dampf übergeführt und durch Abkühlung des Dampfs wiedergewonnen wird, nennt man Destillation (S. 38). Man wendet sie an, um das natürlich vorkommende Wasser von gelösten Stoffen zu befreien. In kleinem Maßstabe kann die Destillation des Wassers wie die jeder andern Flüssigkeit aus einem Glaskolben oder einer Retorte mit vorgelegtem Kühler ausgeführt werden. Um ein Überspritzen der kochenden Flüssigkeit zu vermeiden, versieht man den Kolben zweckmäßig mit einem Kugelaufsatz (Abb. 20 auf folg. S.). Zur Darstellung größerer Mengen bedient man sich in der Regel kupferner Destillierblasen und leitet die Dämpfe durch ein vom Kühlwasser umgebenes Schlangenrohr, in dem sie sich verdichten. Zum Auffangen des abfließenden Wassers ist eine Flasche zu verwenden, deren Hals durch einen Pfropfen reiner Watte gegen das Hineinfallen von Staub geschützt ist. Enthält das Wasser flüchtige Verunreinigungen, so gehen sie natürlich in das Destillat über. Als solche flüchtige Verbindungen, die in natürlichen Wässern häufig enthalten sind, kommen Ammoniak und Kohlensäure in Betracht, die mit den ersten Anteilen des destillierenden Wassers übergehen und von dem sich aus dem Dampf verdichtenden Wasser wieder aufgenommen werden. Es empfiehlt sich daher, nur ein ammoniakfreies Wasser zur Destillation zu verwenden und die ersten Anteile des Destillats solange zu verwerfen, bis in einer Probe weder durch Kalkwasser, noch durch Silbernitrat eine Trübung hervorgerufen wird, was die Abwesenheit von Kohlensäure und Chloriden beweist.

Prüfung. Das destillierte Wasser muß völlig frei von Geruch, geschmacklos und farblos sein. Die häufigsten Verunreinigungen sind Ammoniak (über dessen

Nachweis s. Untersuchung des Trinkwassers), und Kohlensäure, die sich dadurch verrät, das Kalkwasser eine Trübung von Calciumcarbonat hervorruft. Enthält das zur Destillation verwandte Wasser, wie die natürlichen Wässer nicht selten, Ammoniumchlorid, so geht dieses in das Destillat über, das mithin auch chlorhaltig ist und mit Silbernitrat eine Trübung von Silberchlorid gibt. Da aus den Destillationsgefäßen Spuren von Metallen, namentlich Kupfer, auch Blei, Zink und Eisen, in das Wasser gelangen könnten, so prüft man eine Probe mit Schwefelwasserstoff, eine andere mit Schwefelammonium auf Schwermetalle. 100 ccm destilliertes Wasser dürfen beim Eindampfen in einer Schale keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Zur Prüfung auf Verunreinigungen durch organische Substanzen, wie sie in jedem gewöhnlichen Wasser in geringer Menge enthalten sind, werden 100 ccm destilliertes Wasser nach Zusatz von 1 ccm verdünnte Schwefelsäure und 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung (1:1000) drei Minuten gekocht, wobei keine Entfärbung eintreten darf (s. Untersuchung des Trinkwassers).

Zum Genusse ist das destillierte Wasser nicht geeignet, es besitzt einen faden Geschmack und soll in größeren Mengen schädlich wirken.

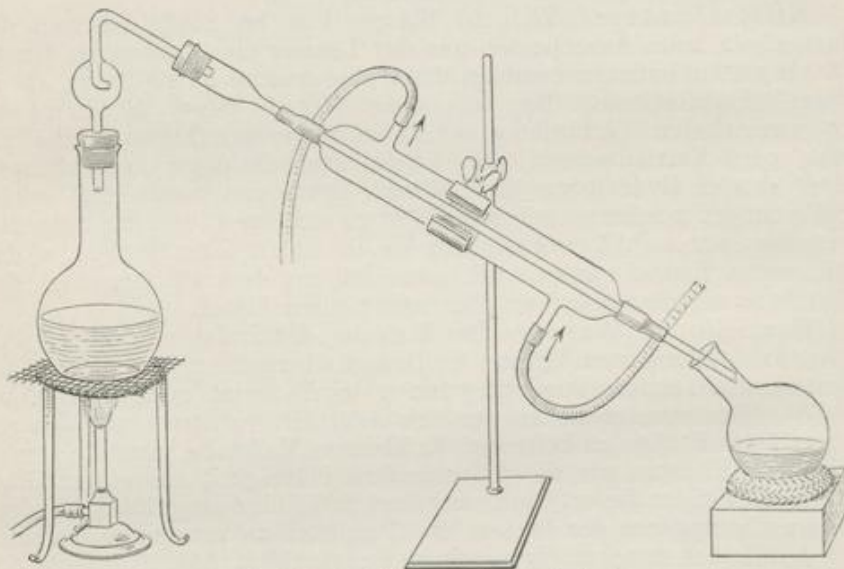


Abb. 20. Destillation mit Kugelaufsatz.

Das auf dem üblichen Wege durch Destillation gewonnene Wasser ist zwar für den pharmazeutischen und chemischen Gebrauch, nicht aber im streng wissenschaftlichen Sinne als rein zu betrachten. Zunächst enthält es stets Luft gelöst, von der es durch Auskochen befreit werden kann. Sodann ist es fast nie frei von Spuren organischer Substanzen, die beim Auffangen des aus dem Kühlapparat abfließenden Wassers und bei jedem Öffnen der Aufbewahrungsgefäße hineingelangen können, ferner enthält es in äußerst geringen Mengen Bestandteile, die es aus den Destillations- und Aufbewahrungsgefäßen aufgenommen hat, da es absolut unlösliche Stoffe nicht gibt. Das reinste bisher dargestellte Wasser, das als die reine Verbindung H_2O betrachtet werden kann, ist unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln durch Destillation aus Platingefäßen dargestellt worden.

Natürliche Wässer. Diese werden nach der üblichen Einteilung unterschieden als Meteorwasser (Regen, Tau, Schnee), Grundwasser, Quellwasser, Flußwasser und Meerwasser. Von ihnen ist das Meteorwasser das reinste, es enthält, wenn es aus staubfreier Luft niedergefallen ist, nur die Bestandteile der Atmosphäre: Stickstoff,

Sauerstoff, Kohlensäure, aber auch Spuren von Ammoniak, Salpetersäure und salpetriger Säure. Im Erdboden löst das Wasser verschiedene Stoffe auf, namentlich Verbindungen des Calciums, die ihm die Eigenschaft verleihen, die man als Härte des Wassers bezeichnet. Diese Bestandteile scheidet es zum Teil an der Luft wieder aus und sowohl aus diesem Grunde, als auch infolge der Verdünnung mit Regenwasser ist das Flußwasser in der Regel weniger reich an gelösten Stoffen als das Quellwasser. Das in den Erdboden eingedrungene Wasser sammelt sich dort auf einer undurchlässigen Schicht als Grundwasser und tritt schließlich als Quellwasser oder in künstlich angelegten Brunnen wieder zutage. Da die Flüsse dem Meere fortgesetzt mineralische Bestandteile zuführen, die Wassermenge des Weltmeeres aber infolge der an seiner Oberfläche unablässig stattfindenden Verdunstung dieselbe bleibt, so muß der Salzgehalt des Meeres allmählich wachsen. Ein Teil der zugeführten mineralischen Stoffe verwandelt sich in unlösliche Verbindungen und sinkt zu Boden; die Hauptmenge der gelöst bleibenden Salze besteht aus Kochsalz (Natriumchlorid), und zwar enthält der Ozean hiervon 3,6%, die Ostsee, in der die Zuflüsse die Verdunstung überwiegen, nur 0,5%. Ein starkes Überwiegen der Verdunstung führt bei Binnenseen zu einer Anreicherung an Salz, so stellt das tote Meer eine konzentrierte Lösung von 22% Salzgehalt dar.

Trinkwasser. Das Quellwasser ist das zum Genuß geeignete Wasser, es enthält sowohl mineralische, als gasförmige Bestandteile gelöst, ist aber von organischen Stoffen nahezu frei. Die in den natürlichen Wässern enthaltenen, dem Erdboden entstammenden anorganischen Substanzen sind übrigens in den geringen Mengen, in denen sie vorkommen pflegen, niemals gesundheitsschädlich, ein gesundheitsschädliches Trinkwasser ist vielmehr stets ein solches, das Krankheitskeime enthält. Die chemische Untersuchung soll daher nur darüber Aufschluß geben, ob die Herkunft und Beschaffenheit des Wassers die Anwesenheit von Krankheitskeimen wahrscheinlich macht. Diese Wahrscheinlichkeit ist vorhanden, wenn das Wasser reich an organischen Stoffen ist, da diese als Nährboden der Mikroorganismen dienen. Im Erdboden finden unter der Mitwirkung

von niederen Organismen Verwesungs- oder Oxydationsvorgänge statt, durch welche die komplizierten organischen Verbindungen zu einfachen anorganischen, zu Wasser, Kohlensäure, Salpetersäure, abgebaut werden. Auch Ammoniak und salpetrige Säure entstehen bei dieser Mineralisierung der organischen Substanzen, doch nur als Übergangsstoffe, da auch sie durch die oxydierende Tätigkeit von Mikroorganismen in Salpetersäure übergeführt werden. Ammoniak und salpetrige Säure zeigen also an, daß der Selbstreinigungsprozeß des Wassers noch nicht beendet ist, es soll daher ein Wasser, das einen dieser beiden Stoffe enthält, nicht als Trinkwasser Verwendung finden.

Das Flußwasser ist größeren Verunreinigungen durch Staub und Abfallstoffe jeder Art ausgesetzt, in den größeren Städten reichen aber längst die Brunnen zur Wasserversorgung nicht mehr aus, so daß das Flußwasser als Trink- und Wirtschaftswasser benutzt werden muß. Es wird dann einer Reinigung durch Filtration unterworfen, indem man es in großen Filteranlagen durch Sand und Kies hindurchfließen läßt. Wo Grundwasser in genügender Menge zur Verfügung steht, wird dieses heute an Stelle des Flußwassers den Wasserleitungen großer Städte zugeführt. Eine wirksame Filtration zur Befreiung des Wassers von Mikroorganismen kann man mit Hilfe des BERKEFELD'schen Filters (Abb. 21) auch in kleinem Maßstabe vornehmen. Das Filter wird mit der Wasserleitung verbunden und das Wasser durch den Druck der Leitung in einen Hahn abfließt.

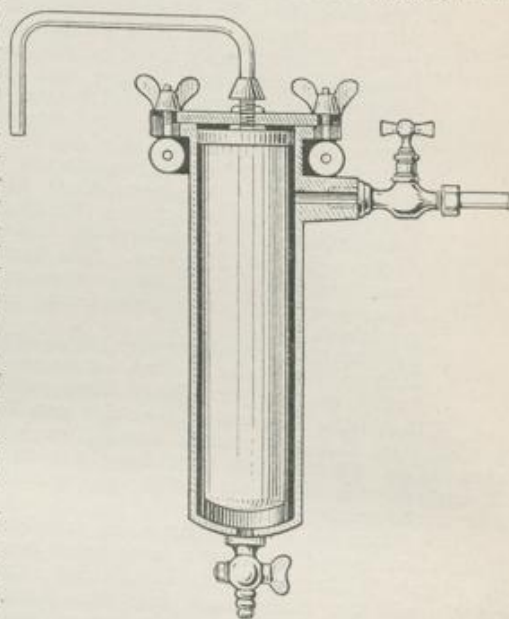


Abb. 21. Bakterienfilter nach BERKEFELD.

Mineralwässer sind natürliche Quellwässer, die reich an den löslichen Bestandteilen des Bodens sind und die zu Trink- und Badezwecken dienen. Die gelösten Bestandteile sind teils Salze, teils Gase, von denen am häufigsten die Kohlensäure in Betracht kommt. Stammt das Wasser aus größeren Tiefen der Erde, so tritt es als warme Quelle, als Therme, zutage. Die Bestandteile, die sich in den meisten Mineralwässern in wechselnden Mengen finden, sind die Chloride, Sulfate und Karbonate des Natriums, Kaliums, Magnesiums und Calciums und freie Kohlensäure, ferner findet sich häufig Eisen und zuweilen Arsen, in manchen Quellen auch die Salze des Lithiums, Brom- und Jodsalze und Schwefelwasserstoff. Man kann die Mineralwässer einteilen in:

1. Einfache Thermen, die ein sehr reines Wasser von hoher Temperatur besitzen. Sie werden nur zu Bädern verwendet (Gastein, Wildbad).
2. Einfache Säuerlinge, die fast frei von Salzen, aber reich an Kohlensäure sind. Sie dienen weniger zu Heilzwecken als als Tischwässer (Apolinaris).
3. Erdige Quellen, die neben freier Kohlensäure die Bikarbonate des Calciums und Magnesiums enthalten (Wildungen).
4. Schwefelquellen, die Schwefelwasserstoff enthalten (Aachen).
5. Alkalische Quellen, die einen reichlichen Gehalt an kohlensaurem Natron aufweisen. Hierher gehören die meisten zu Trinkkuren benutzten Mineralwässer. Unterabteilungen dieser Gruppe sind die alkalischen Säuerlinge, die gleichzeitig reich an Kohlensäure sind (Fachingen, Ober-Salzbrunn, Bilin), die alkalisch-muriatischen Quellen, die neben Natriumbikarbonat auch Kochsalz führen (das Wasser von Selters ist ein kalter, das von Ems ein warmer alkalisch-muriatischer Säuerling) und die alkalisch-salinischen Quellen, die neben Natriumbikarbonat und Kochsalz als Hauptbestandteile Natriumsulfat und ferner Calcium- und Magnesiumbikarbonat enthalten (Karlshad, Marienbad, Franzensbad).
6. Kochsalzquellen, die hauptsächlich Chlornatrium enthalten. Eine kohlensaure Kochsalzquelle ist Kissingen. Sehr kochsalzreiche Wässer werden Solen genannt, sie werden zu Bädern verwendet.
7. Bitterwässer sind durch einen Gehalt an Natrium- und Magnesiumsulfat ausgezeichnet.
8. Kohlensäure Eisenwässer oder Stahlquellen enthalten Eisenbikarbonat (Pyrmont, Kudowa, Rippoldsau). Auch natürliche Wässer, die das Eisen als Sulfat enthalten, kommen vor. Einige Eisenquellen sind arsenhaltig (Roncigno, Levico).

Künstliche Mineralwässer sind zum Teil Nachahmungen natürlicher Mineralquellen, zum Teil nach andern Vorschriften hergestellte, in der Regel stark kohlensäurehaltige Wässer. Die Herstellung der zu Heilzwecken bestimmten künstlichen Mineralwässer ist durch die Einführung der natürlichen und künstlichen Brunnensalze sehr zurückgedrängt worden.

Die Frage, ob in der Wirkung der natürlichen und künstlichen Mineralwässer ein Unterschied besteht, ist niemals befriedigend beantwortet worden. Solange man durch die chemische Analyse keinen Unterschied zwischen einem natürlichen Wasser und einer geschickten Nachahmung feststellen konnte, bestand die Neigung, auch einen Unterschied in der Wirkung nicht gelten zu lassen. Neuerdings hat man aber in sehr vielen natürlichen Quellen die Wirkung der Radioaktivität (s. Radium) beobachten können, die den künstlich hergestellten Salzlösungen abgeht, und es wird daher die Frage diskutiert, ob sie einen Unterschied in der physiologischen Wirkung der Mineralwässer hervorruft.

Untersuchung des Trinkwassers.

Eine vollständige Untersuchung des Trinkwassers zerfällt in die chemische, mikroskopische und bakteriologische Prüfung. Hier kann nur die chemische besprochen werden.¹

Häufig genügt schon die qualitative Prüfung, um die Unbrauchbarkeit eines Wassers erkennen zu lassen. Bei jeder Wasseruntersuchung ist zunächst Klarheit, Farbe, Geruch, Geschmack und Reaktion zu prüfen.

¹ Eine ausführliche Beschreibung der Untersuchung des Wassers findet sich außer in den Lehrbüchern der Nahrungsmittelchemie in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich“. Über die mikroskopische Untersuchung siehe MEZ, „Mikroskopische Wasseranalyse“. Die ausführliche Schilderung der Wasserversorgung, -untersuchung und -beurteilung findet sich in dem Handbuch der Hygiene, I. Band, 2. Abteilung, Preis 9 M. Dieses Werk ist allen, die mit den Wasserfragen der Praxis zu tun haben, sehr zu empfehlen. Über die Untersuchung der Abwässer: KÖNIG, „Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe“, 1898. Über die erforderliche Beschaffenheit des Wassers für bestimmte Industriezweige: MEDICUS „Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie“.

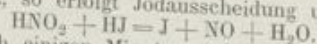
Qualitative Prüfung.

Schwefelsäure, die meistens an Calcium oder Natrium gebunden im Wasser vorkommt, erkennt man durch die Trübung von Bariumsulfat, die in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser durch Bariumchlorid hervorgerufen wird.

Chlor, in der Regel ebenfalls an Calcium oder Alkalimetalle gebunden, wird durch die Trübung von Chlorsilber angezeigt, die Silbernitrat in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser verursacht.

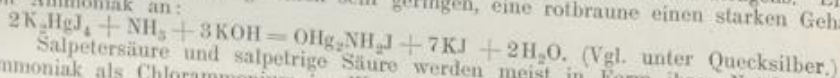
Salpetersäure. Einige Körnchen Diphenylamin werden in 5 ccm conc. Schwefelsäure gelöst, diese Lösung wird in einem Porzellanschälchen mit 1 ccm Wasser vermischt. Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt Blaufärbung ein. In derselben Weise, wie Diphenylamin, kann man auch Brucin verwenden, das die Salpetersäure durch Rotfärbung anzeigt.

Salpetrige Säure. 50 ccm Wasser werden in einem farblosen Zylinder mit $\frac{1}{2}$ ccm Jodzinkstärkelösung¹ und mit 2 ccm verd. Schwefelsäure versetzt. Ist salpetrige Säure vorhanden, so erfolgt Jodausscheidung und Blaufärbung:



Tritt die Färbung erst nach einigen Minuten auf, so ist sehr wenig salpetrige Säure zugegen. Eisensalze und manche organische Stoffe, auch Mikroorganismen, beeinflussen diese Reaktion, man bedient sich daher auch der folgenden: 100 ccm Wasser werden mit einigen ccm verd. Schwefelsäure und 1 ccm einer farblosen Lösung von Metaphenyldiamin versetzt. Salpetrige Säure verursacht eine Braunfärbung. (Die Metaphenyldiaminlösung wird frisch bereitet durch Auflösen von 0,1 g Metaphenyldiamin in wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm destilliertem Wasser.)

Ammoniak. Bei der großen Verbreitung des Ammoniaks, namentlich in der Luft der Laboratorien, ist bei seinem Nachweis im Wasser größte Vorsicht erforderlich. Da das zum Nachweis des Ammoniaks dienende NESSLER'sche Reagens² stark alkalisch ist, so gibt kalkhaltiges Wasser stets eine Trübung, die die Erkennung der Reaktion beeinträchtigt. Man versetzt daher 100 ccm Wasser zunächst mit $\frac{1}{2}$ ccm 33proz. Natronlauge und 1 ccm 33proz. Natriumkarbonatlösung, läßt absetzen, gießt die klare Flüssigkeit vom Niederschlag ab und versetzt sie mit NESSLER'schem Reagens. Eine schwache Gelbfärbung zeigt einen sehr geringen, eine rotbraune einen starken Gehalt von Ammoniak an:



Salpetersäure und salpetrige Säure werden meist in Form ihrer Natriumsalze, Ammoniak als Chlorammonium im Wasser enthalten sein.

Schwefelwasserstoff gibt sich in der Regel durch den Geruch kund. Zum chemischen Nachweis setzt man den Dämpfen des Wassers ein mit Bleiessig getränktes Papier aus, das sich infolge der Bildung von Schwefelblei schwärzt.

Calcium ist in den meisten natürlichen Wässern als Bikarbonat, als Sulfat oder Chlorid vorhanden. Der Gehalt an Calcium und Magnesium bedingt die Härte des Wassers. Man weist das Calcium nach, indem man 50 ccm Wasser mit Salzsäure ansäuert, mit Ammoniak im Überschuß versetzt und 1 ccm einer 5prozentigen Ammoniumoxalatlösung hinzufügt. Bei Gegenwart von Calcium bildet sich ein Niederschlag oder eine Trübung von Calciumoxalat, das löslich in Salzsäure, aber unlöslich in Essigsäure ist.

Hygienisches Interesse kann ferner auch den qualitativen Nachweis von Blei, Zink, Kupfer, die aus dem Leitungsmaterial stammen können, erforderlich machen. Hierzu sind stets erst größere Wassermengen durch Eindampfen zu konzentrieren. Der Nachweis geschieht auf dem üblichen Wege der qualitativen Analyse.

Kohlensäure. Von den im Wasser vorkommenden Gasen beansprucht die Kohlensäure besondere Beachtung, da sie auf das Material der Wasserleitungen nicht ohne Einfluß ist. Zu ihrer Erkennung dient das von PETTENKOFER vorgeschlagene Verfahren mittelst Rosolsäure. Ein sehr empfindliches Reagens wird auf folgende Weise erhalten: Man löst 1 T. Rosolsäure in 500 T. 80prozentigem Weingeist und

¹ Jodzinkstärkelösung: 4 g Weizenstärke werden mit wenig Wasser im Porzellanmörser angerieben, in einen Kolben gespült und mit 20 g Zinkchlorid und 100 g Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers bis zur Lösung der Stärke gekocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit gibt man eine Zinkjodidlösung hinzu, die durch Erwärmen von 1 g Zinkfeile mit 2 g Jod und 10 g Wasser frisch bereitet worden ist, füllt zu einem Liter auf und filtriert. Die Jodzinkstärkelösung muß vor Licht geschützt (in brauner Flasche) aufbewahrt werden.

² NESSLER'S Reagens: 1 T. Quecksilberchlorid wird in 6 T. Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2,5 T. Kaliumjodid in 6 T. Wasser gemischt. Hierzu gibt man eine Lösung von 6 T. Ätzkali in 6 T. Wasser und verdünnt das Ganze auf 36 Teile.

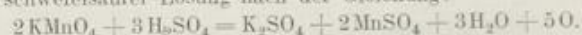
versetzt mit sehr verdünnter Natronlauge bis zur beginnenden rötlichen Färbung. Von dieser Lösung gibt man $\frac{1}{2}$ ccm in 50 ccm des zu prüfenden Wassers. Kohlensäurehaltiges Wasser entfärbt das Reagens, bei Abwesenheit von Kohlensäure ist das Wasser rot gefärbt. Auch eine durch Alkali eben rot gefärbte Phenolphthaleinlösung wird durch den geringsten Gehalt an freier Kohlensäure entfärbt. Andere Säuren, auf die aber bei einem natürlichen Trinkwasser keine Rücksicht zu nehmen ist, rufen dieselbe Farbenänderung hervor.

Bei allen nur schwach eintretenden Reaktionen empfiehlt es sich, zum Vergleich dieselbe Probe mit frisch destilliertem Wasser anzustellen.

Quantitative Prüfung.

Die im Wasser gelösten Substanzen sind zum Teil anorganischer, zum Teil organischer Natur. Zur Bestimmung ihrer Gesamtmenge, des Abdampfrückstandes, dampft man je nach dem Gehalt 250—500 ccm auf dem Wasserbade in einer gewogenen Platinschale vor Staub geschützt ein, trocknet den Rückstand zwei Stunden im Trockenschrank bei 110° und wägt. Zur Feststellung des Glühverlustes wird die Schale gegläht. Hierbei werden die organischen Substanzen verbrannt, aber auch die anorganischen erleiden einige Veränderungen, namentlich wird das Calciumcarbonat in gebranntem Kalk umgewandelt. Um es wieder in Carbonat zu verwandeln, wird der Glührückstand mit Wasser durchfeuchtet und nach Zugabe von etwas Ammoniumcarbonat nochmals vorsichtig erhitzt und die Schale nach dem Erkalten gewogen. Man erfährt so den Glührückstand und den Glühverlust, die den anorganischen und organischen Bestandteilen des Wassers annähernd entsprechen.

Kaliumpermanganat- oder Sauerstoff-Verbrauch. Eine genaue Bestimmung der im Wasser gelösten organischen Substanz gibt es nicht, man ist daher übereingekommen, die zu ihrer Oxydation erforderliche Menge Kaliumpermanganat zu bestimmen. Alle organischen Substanzen werden in der Siedehitze durch Kaliumpermanganat zerstört, wobei dieses selbst reduziert und dadurch entfärbt wird. Das Kaliumpermanganat reagiert in schwefelsaurer Lösung nach der Gleichung:



Zwei Mol. Kaliumpermanganat liefern fünf Atome Sauerstoff zur Oxydation, doch läßt sich die Menge organischer Substanz, die durch diesen Sauerstoff oxydiert wird, nicht berechnen, da sie sehr verschiedener Art sein kann und daher sehr verschiedene Mengen Sauerstoff zur Oxydation erfordert. Man begnügt sich daher damit, die Menge Kaliumpermanganat zu ermitteln, die die organische Substanz in 1 l Wasser oxydiert. Man bedient sich einer $\frac{1}{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung, d. h. einer solchen, die im Liter 0,3164 g KMnO_4 enthält und einer $\frac{1}{100}$

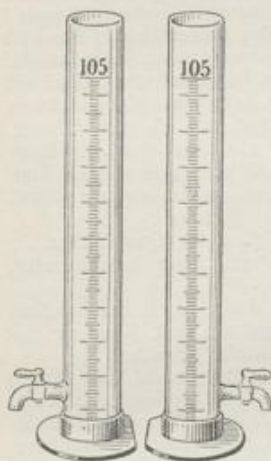


Abb. 22. Kolorimeter.

Normal-Oxalsäurelösung (s. unter Normallösungen und unter Kaliumpermanganat). 100 ccm Wasser werden in einem geräumigen ERLÉNMEYER-Kolben mit $\frac{1}{2}$ ccm 33prozentiger Natronlauge und 10 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, sodann wird der Kolben auf dem Drahtnetz erhitzt und genau 10 Minuten im Sieden erhalten. Dann läßt man auf $50-60^{\circ}$ abkühlen, fügt 10 ccm 25prozentige Schwefelsäure und 10 ccm Oxalsäurelösung hinzu und titriert, nachdem die Lösung klar und farblos geworden ist, mit der Kaliumpermanganatlösung bis zur beginnenden Rotfärbung. Von dem Gesamtvolumen der zugesetzten Permanganatlösung sind 10 ccm zur Oxydation der Oxalsäure verbraucht worden, der Rest zur Oxydation der organischen Substanz des Wassers. 1 ccm der Kaliumpermanganatlösung enthält 0,0003164 g KMnO_4 , man berechnet, wieviel Gramm für 1 Liter Wasser erforderlich sind.

Ammoniak. Die quantitative Bestimmung des meistens nur in sehr geringen Mengen vorhandenen Ammoniaks geschieht auf kolorimetrischem Wege, indem man die Intensität der Gelbfärbung, die ein bestimmtes Volumen Wasser durch eine bestimmte Menge NESSLER'sches Reagens erleidet, mit derjenigen vergleicht, die ein Wasser von bekanntem Ammoniakgehalt unter denselben Bedingungen erleidet. Man löst 0,157 g im Exsikkator getrocknetes Chlorammonium in 1 l destilliertem Wasser auf. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,157 mg NH_4Cl , was 0,05 mg NH_3 entspricht. 300 ccm Wasser werden zur Ausfällung des Calciums und Magnesiums mit 2 ccm 33prozentiger Sodalösung und 1 ccm 33prozentiger Natronlauge versetzt, 100 ccm des so geklärten

Wassers in einen der beiden Zylinder des Kolorimeters (Abb. 22) gebracht und mit 1 ccm NESSLER'schem Reagens versetzt. In den andern Zylinder gibt man 100 ccm destilliertes Wasser, das mit 1 ccm der Chlorammoniumlösung vermischt wird, gibt ebenfalls 1 ccm NESSLER'sches Reagens hinzu und vergleicht die Färbungen, indem man beide Flüssigkeitssäulen gegen weißen Untergrund betrachtet. Von der stärker gefärbten Flüssigkeit läßt man durch den Hahn soviel abfließen, daß beide Flüssigkeitsschichten gleiche Intensität der Färbung besitzen und berechnet den Ammoniakgehalt aus dem Vergleich der Höhe der Flüssigkeitssäulen.

Salpetrige Säure. Eine quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure ist selten erforderlich, da der qualitative Nachweis genügt, um das Wasser zu Trinkzwecken als ungeeignet erscheinen zu lassen. Will man sie dennoch ausführen, so geschieht das auf kolorimetrischem Wege in derselben Weise, wie beim Ammoniak, indem man die Intensität der Blaufärbung, die Jodzinkstärkelösung in dem angesäuerten Wasser hervorruft, mit der eines Wassers von bekanntem Nitritgehalt vergleicht.

Salpetersäure. Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure erfolgt entweder, indem sie zu Ammoniak reduziert und dieses maßanalytisch bestimmt wird, oder indem sie zu Stickoxyd, NO, reduziert wird, das als Gas aufgefangen und aus dessen Volumen die Menge der Salpetersäure berechnet wird. Beide Methoden gelten nicht nur für die Wasseruntersuchung, sondern werden für die Bestimmung der Salpetersäure und salpetersaurer Salze allgemein angewandt, sie sollen daher unter „Salpetersäure“ näher beschrieben werden.

Chlor wird maßanalytisch bestimmt, indem man 100 ccm Wasser mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silbernitratlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator titriert (s. unter Silber).

Schwefelsäure wird gewichtsanalytisch als Bariumsulfat bestimmt, indem man je nach dem Ausfall der qualitativen Prüfung 200 ccm bis 1 l Wasser hierzu verwendet.

Eisen wird nach dem gewichtsanalytischen Verfahren als Fe_2O_3 bestimmt, doch ist es erforderlich, erst die Kieselsäure abzuscheiden, indem man 1–2 l Wasser mit Salzsäure ansäuert und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Man nimmt den trocknen Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auf und filtriert von der unlöslichen Kieselsäure ab.

Calcium und Magnesium bestimmt man nach den üblichen gewichtsanalytischen Methoden nach Ausfällung des Eisens in dem ammoniakalischen Filtrat. Einen Ausdruck für den Gesamtgehalt an Calcium und Magnesium erhält man durch die Bestimmung des Härtegrades des Wassers. Calcium- und Magnesiumsalze zerfallen unter Seifenlösung unter Ausfällung fettsaurer Salze, sie entziehen daher die Seife ihrem eigentlichen Zweck, der Schaumbildung; ein „hartes“, d. h. an Calcium- und Magnesiumsalzen reiches Wasser ist daher zum Waschen ungeeignet. Ein hartes Wasser erkennt man daran, daß es mit klarer Seifenlösung eine Trübung oder gar eine Fällung gibt und unverhältnismäßig viel Seife verbraucht, ehe beim Schütteln ein bleibender Schaum entsteht. Da ein Teil des Calciums und Magnesiums als Bikarbonat im Wasser enthalten ist, das sich beim Kochen unter Abscheidung von Monokarbonat zersetzt: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, so wird sich die Härte des Wassers beim Kochen vermindern. Man unterscheidet daher die Gesamthärte, die das frische Wasser besitzt, von der bleibenden oder permanenten Härte, die es auch nach dem Kochen noch beibehält und die auf dem Gehalt an Sulfaten und Chloriden des Calciums und Magnesiums beruht. Die Differenz zwischen beiden, die vorübergehende oder temporäre Härte, entspricht dem Gehalt des Wassers an Calcium und Magnesiumbikarbonat. Man mißt die Härte nach Härtegraden und versteht unter einem Härtegrad den Gehalt an 1 T. Calciumoxyd CaO in 100000 Teilen Wasser. Die Gesamthärte ergibt sich aus der gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums und Magnesiums, wobei das gefundene Magnesium auf eine äquivalente Menge Calcium umzurechnen ist. $\text{MgO} \cdot 1,4 = \text{CaO}$. Die vorübergehende Härte läßt sich auf maßanalytischem Wege bestimmen. Man gibt 100 ccm Wasser in eine Porzellanschale, fügt einige Tropfen Methylorange hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure, bis der erste Umschlag von Gelb in Orange auftritt. Das Wasser reagiert gegen Methylorange erst sauer, wenn die Bikarbonate zersetzt sind und freie Salzsäure vorhanden ist, man kann also aus der bis zum Farbenumschlag verbrauchten Salzsäure den Gehalt an Bikarbonat berechnen, und zwar entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsäure 0,0028 g CaO, das als Bikarbonat vorhanden war. Die früher viel benutzte Methode der Härtebestimmung mittelst einer Seifenlösung von bestimmtem Gehalt ist von geringem Wert.

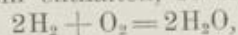
Sämtliche Resultate der quantitativen Untersuchung des Wassers werden in mg für 1 Liter angegeben.

Beurteilung. Für die zulässigen Mengen der durch die chemische Untersuchung festgestellten Bestandteile des Trinkwassers lassen sich keine genauen Grenz-

werte feststellen, es ist vielmehr die Frage nach der Herkunft der im Wasser enthaltenen Substanzen von ausschlaggebender Bedeutung, auch kommen die bakteriologischen und biologischen Eigenschaften des Wassers in Betracht, ferner die Bodenbeschaffenheit, die örtlichen Verhältnisse usw. An ein Wasser, das zu industriellen Zwecken dient, sind natürlich andere Anforderungen zu stellen. Die Brauchbarkeit eines Wassers als Kesselspeisewasser hängt hauptsächlich davon ab, daß es eine möglichst geringe Härte besitzt, da dieselben Bestandteile, die die Härte des Wassers bedingen, die Bildung von Kesselstein herbeiführen.

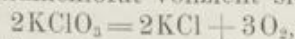
Oxyde und Hydroxyde. Es wurde schon S. 42 erwähnt, daß die Verbindungen des Sauerstoffs Oxyde genannt werden. Bei den Elementen, die sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden, nennt man in der Regel die beständigste und darum bekannteste Verbindung Oxyd, eine solche, die weniger Sauerstoff enthält, Suboxyd oder Oxydul, eine Verbindung mit höherem Sauerstoffgehalt als das Oxyd wird Peroxyd oder Superoxyd genannt. So unterscheidet man die beiden Verbindungen des Bariums, BaO und BaO₂, als Bariumoxyd und Bariumperoxyd, die beiden Verbindungen des Eisens, FeO und Fe₂O₃, als Eisenoxydul und Eisenoxyd, die beiden Kupferverbindungen, Cu₂O und CuO, als Kupferoxydul und Kupferoxyd. In andern Fällen kennzeichnet man die verschiedenen Oxyde zweckmäßig, indem man in ihrem Namen die Anzahl der in der Molekel enthaltenen Sauerstoffatome zum Ausdruck bringt. So werden die beiden Verbindungen des Kohlenstoffs, CO und CO₂ als Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd, die beiden Verbindungen des Schwefels, SO₂ und SO₃, als Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd unterschieden. Unter einem Hydroxyd versteht man die Verbindung eines Metalls mit der einwertigen Atomgruppe — OH. Es ist in dem Abschnitt über „Wertigkeit oder Valenz“ S. 35 auseinandergesetzt worden, daß diese ungesättigte Gruppe nicht als selbständige Verbindung existieren kann, sie bildet aber mit andern Elementen, namentlich mit Metallen, sehr beständige Verbindungen. So entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Wasser das Natriumhydroxyd: $2\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ (S. 54). Die Gruppe OH selbst heißt Hydroxyl. Da sie gleich dem Wasserstoff einwertig ist, so werden mehrwertige Metalle so viele Hydroxyle binden, als ihrer Wertigkeit entspricht (S. 35). So ist die Formel des Bariumhydroxyds Ba(OH)₂, die des Eisenhydroxyds Fe(OH)₃.

Chemische Rechnungen. Auf S. 25 sind einige einfache chemische Gleichungen angeführt worden. Bei der Aufstellung einer chemischen Gleichung ist darauf zu achten, daß die Summe der Größen auf beiden Seiten der Gleichung genau dieselbe ist, es muß sich also dieselbe Anzahl von Atomen eines jeden Elements, das an der Reaktion beteiligt ist, auf der andern Seite der Gleichung wiederfinden. Bei einer Reaktion zwischen Gasen, die wiederum zu einem gasförmigen Produkt führt, läßt sich aus der Reaktionsgleichung erkennen, in welchem Verhältnis das Volumen des Reaktionsprodukts zu dem der Ausgangsstoffe steht, denn da alle Gase im gleichen Volumen dieselbe Anzahl von Molekeln enthalten, so sagt uns die Gleichung:



daß sich zwei Volumen Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf vereinigen, wobei vorausgesetzt ist, daß alle drei gasförmige Stoffe bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck gemessen werden. Da wir unter dem Symbol eines Elements aber eine ganz bestimmte relative Gewichtsmenge verstehen, die durch

das Atomgewicht ausgedrückt wird, und da das Molekulargewicht gleich der Summe der Atomgewichte ist, so können wir aus der Reaktionsgleichung auch berechnen, welche Gewichtsmenge des Reaktionsprodukts entsteht, wenn wir von bekannten Gewichtsmengen der reagierenden Substanzen ausgehen. Die Gewinnung des Sauerstoffs durch Erhitzen von Kaliumchlorat vollzieht sich nach der Gleichung:

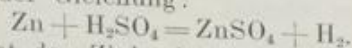


d. h. zwei Molekeln Kaliumchlorat zerfallen in zwei Molekeln Kaliumchlorid und drei Molekeln Sauerstoff. Aus der auf S. 26 angegebenen Tabelle der Atomgewichte ersehen wir, daß $\text{K} = 39,1$, $\text{Cl} = 35,46$ und $\text{O} = 16$, mithin das Molekulargewicht von $\text{KClO}_3 = 122,56$ ist. Nach der Gleichung treten aber zwei Molekeln Kaliumchlorat, also $2 \cdot 122,56 = 245,12$ Gewichtsteile in Reaktion, und diese liefern zwei Molekeln Kaliumchlorid, das sind $149,12$ Gewichtsteile ($\text{K} = 39,1$, $\text{Cl} = 35,46$, also $\text{KCl} = 74,56$) und drei Molekeln Sauerstoff stellen also die relative Gewichtsmenge 96 dar, d. h. $245,12$ Gewichtsteile Kaliumchlorat zerfallen beim Erhitzen in $149,12$ Gewichtsteile Kaliumchlorid und 96 Gewichtsteile Sauerstoff.

Ist die Aufgabe gestellt, zu berechnen, wieviel Sauerstoff aus 10 g Kaliumchlorat entwickelt werden kann, so ergibt sich die Antwort aus der Gleichung:

$$245,12 : 96 = 10 : x \text{ oder } x = 3,91 \text{ g.}$$

Die Entwicklung des Wasserstoffs aus Zink und Schwefelsäure vollzieht sich nach der Gleichung:



Das Atomgewicht des Zinks beträgt $65,3$, das Molekulargewicht der Schwefelsäure 98 ($\text{H}_2 = 2$, $\text{S} = 32$, $\text{O}_4 = 64$) und das des Wasserstoffs 2 (die Dezimalen an zweiter und dritter Stelle können für die praktischen Rechnungen vernachlässigt werden). Es liefern also bei der Einwirkung des Zinks auf Schwefelsäure $65,3$ Gewichtsteile Zink und 98 Gewichtsteile Schwefelsäure $161,3$ Gewichtsteile Zinksulfat und 2 Gewichtsteile Wasserstoff. Ist die Frage zu beantworten, wieviel Zink ist erforderlich, um aus einer Säure 10 g Wasserstoff zu entwickeln, so ergibt sich die Gleichung:

$$65,3 : 2 = x : 10 \text{ oder } x = 326,5 \text{ g.}$$

Derartige Rechnungen, die für die chemische Praxis sehr häufig auszuführen sind, werden auch stöchiometrische Rechnungen genannt (von stoicheion, Grundstoff, und metrein, messen).

Wasserstoffperoxyd H_2O_2 , Hydrogenium peroxydatum.

Bei dem Gesetz der multiplen Proportionen wurde erwähnt, daß sich manche Elemente in mehr als einem Verhältnis miteinander verbinden können (S. 31). Das Wasser besteht aus 16 Gewichtsteilen Sauerstoff und $2,016$ Gewichtsteilen Wasserstoff, diese beiden Elemente bilden aber noch eine zweite Verbindung, die aus 16 Gewichtsteilen Sauerstoff und $1,008$ Gewichtsteilen Wasserstoff besteht, in der also Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnis ihrer Atomgewichte enthalten sind. Demnach entspricht die Zusammensetzung der Verbindung der Formel OH , die Bestimmung ihres Molekulargewichts zeigt aber, daß ihr die doppelte Molekulargröße, also die Formel H_2O_2 zukommt. Da man das Wasser als das Oxyd des Wasserstoffs bezeichnen kann, so

nennt man die sauerstoffreichere Verbindung Wasserstoffperoxyd oder Wasserstoffsperoxyd, auch Hydroperoxyd. Das Wasserstoffperoxyd enthält 94,1% Sauerstoff und stellt damit die sauerstoffreichste Verbindung dar, die wir kennen.

Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Wasser entsteht kein Wasserstoffperoxyd, hingegen bildet es sich in sehr geringer Menge bei der Verbrennung des Wasserstoffs, da es aber durch Hitze zersetzt wird, so kann es hierbei nur spurenweise auftreten. Ferner entsteht es bei der Oxydation mancher Metalle durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Wasser. Schüttelt man z. B. Zink mit Wasser und Luft, so bildet sich Zinkhydroxyd und Wasserstoffperoxyd:



Überhaupt scheint Wasserstoffperoxyd bei allen bei niedriger Temperatur verlaufenden Oxydationsvorgängen zu entstehen, also besonders bei der schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden freiwilligen Oxydation vieler Substanzen, die man als Autoxydation (autos, selbst) bezeichnet. Infolgedessen kommt es spurenweise auch in der Luft vor. Zu seiner praktischen Gewinnung eignen sich alle diese Entstehungsweisen nicht, vielmehr ist seine Darstellung eine indirekte. Man bedient sich hierzu des Bariumperoxyds BaO_2 , das, wie bei der Darstellung des Sauerstoffs erwähnt wurde (S. 46), beim Überleiten von Luft über erhitztes Bariumoxyd entsteht. Säuren setzen sich mit Bariumperoxyd um, indem das Bariumsalz der betreffenden Säure und Wasserstoffperoxyd entsteht. So bei der Anwendung von Schwefelsäure:



Es lassen sich hierdurch nur verdünnte Lösungen von Wasserstoffperoxyd gewinnen, denn bei Anwendung konzentrierter Säure würde die Reaktionswärme zersetzend auf das Wasserstoffperoxyd einwirken. Man wählt Säuren, die mit Barium schwerlösliche Salze bilden, wie Schwefelsäure oder Kohlensäure, indem man das Bariumperoxyd in Wasser aufschlämmt und Kohlendioxyd hindurchleitet:



Filtriert man von dem unlöslichen Bariumsalz ab, so erhält man eine reine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxyd.

Beim Kochen der Lösung zerfällt das Wasserstoffperoxyd in Wasser und Sauerstoff: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, man kann aber die Lösung dennoch konzentrieren, wenn man dafür sorgt, daß das Eindampfen bei möglichst niedriger Temperatur erfolgt. Durch Eindampfen im Vakuum kann man das Wasser vollständig entfernen, während das Wasserstoffperoxyd zurückbleibt, das schließlich unter einem Druck von 26 mm bei 68–69° ebenfalls überdestilliert. Es stellt eine in dünner Schicht farblose, in dicker Schicht blaue dicke Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,45 dar, die in einer Kältemischung erstarrt. Die reine Verbindung zerfällt leicht in Wasser und Sauerstoff und zwar geschieht das unter heftiger Explosion, wenn leicht oxydierbare Substanzen hineingelangen. Selbst der Luftstaub genügt, um explosive Zersetzungen zu veranlassen, die auch durch heftige Erschütterungen hervorgerufen werden. Bei dieser Zersetzung wird sehr viel Wärme frei, das Wasserstoffperoxyd ist also eine energiereichere Substanz, als die Bestandteile, in die es zerfällt, Wasser und Sauerstoff. In

mancher Hinsicht ähnelt es dem Ozon, so in der energischen Oxydationswirkung und in dem leichten Zerfall in energieärmere Substanzen unter Wärmeabgabe. In Wasser sowohl wie in Alkohol und Äther ist das reine Wasserstoffperoxyd in jedem Verhältnis löslich.

Die übliche Wasserstoffperoxydlösung des Handels, die zum medizinischen Gebrauch dient (*Hydrogenium peroxydatum*), ist dreiprozentig. Sie ist farb- und geruchlos und besitzt einen herben, bitteren Geschmack. Da die ganz reine Lösung die Glasgefäße angreift und aus ihnen Alkali aufnimmt, das zersetzend auf das Peroxyd wirkt, so kommt sie mit sehr geringen Mengen von Salzsäure oder einer andern Säure versetzt in den Handel, die das Alkali des Glases unschädlich machen. Das von der Firma E. MERCK dargestellte Perhydrol stellt eine zu medizinischem Gebrauch dienende 30prozentige und zwar säurefreie Wasserstoffperoxydlösung dar, deren Haltbarkeit dadurch gewährleistet wird, daß sie nicht mit den Glaswandungen der Gefäße in Berührung kommt, sondern in Flaschen aufbewahrt wird, die im Innern mit Paraffin überzogen sind. In dieser Konzentration stellt das Wasserstoffperoxyd ein starkes Ätzmittel dar.

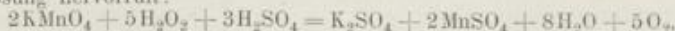
Die Leichtigkeit, mit der es Sauerstoff abspaltet, macht das Wasserstoffperoxyd zu einem starken Oxydationsmittel. Hierauf beruht die bleichende Wirkung, die es auf Farbstoffe ausübt. Es dient zum Bleichen von Seide, Elfenbein, Federn, Haaren, überhaupt namentlich tierischer Stoffe; das lebende Haar erhält durch Behandlung mit Wasserstoffperoxyd eine aschblonde Farbe. Auch seine medizinische Anwendung beruht auf seiner oxydierenden Kraft, die ihm stark antiseptische Wirkungen verleiht. Sein Zerfall in Wasser und Sauerstoff wird durch viele Stoffe, z. B. durch fein verteiltes Platin oder durch Brauneisen, sehr beschleunigt, auch viele tierische und pflanzliche Stoffe führen eine sehr schnelle Zersetzung herbei. Mischt man z. B. Blut mit Wasserstoffperoxydlösung, so verursacht der entweichende Sauerstoff ein lebhaftes Schäumen und Aufbrausen. Diese Erscheinung tritt stets ein, wenn Wasserstoffperoxyd mit bloßliegenden Geweben in Berührung kommt, hierbei werden abgestorbene Gewebszellen, Eiterkörperchen, Bakterien usw. in die Höhe gehoben und die Wundfläche wird, wie durch kein anderes Mittel, gereinigt. Hierzu kommt, daß es stark bakterientötend und desodorierend wirkt.

Trotzdem Wasserstoffperoxyd ein kräftiges Oxydationsmittel ist, kann es doch auch reduzierende Wirkungen ausüben, und zwar gegenüber solchen Verbindungen, die auch ihrerseits leicht Sauerstoff abspalten. So reduziert es z. B. Quecksilberoxyd HgO zu metallischem Quecksilber: $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Auf dieser reduzierenden Wirkung beruht auch seine Verwendung zur Entwicklung von Sauerstoff bei der Einwirkung auf Chlorkalk (S. 45). Man kann die reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxyds so auffassen, daß es in Wasser und Sauerstoff zerfällt und daß jedes freiwerdende Sauerstoffatom sich mit einem Atom Sauerstoff der andern Verbindung zu molekularem Sauerstoff vereinigt.

Erkennung. Zur Erkennung des Wasserstoffperoxyds kann sein Verhalten gegen Chromsäure dienen, die es in eine blaue, in Äther lösliche, aber unbeständige Verbindung überführt. Versetzt man im Reagensglase Wasserstoffperoxydlösung mit verdünnter Schwefelsäure, Äther und einigen Tropfen einer verdünnten Kaliumchromatlösung, so

färbt sich zunächst die wässrige Schicht blau und beim Umschütteln geht die blaue Farbe in den Äther über. Bemerkenswert ist das Verhalten des Wasserstoffperoxyds gegen Kaliumjodid. In einer Kaliumjodidlösung erfolgt auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd Jodausscheidung, die durch Zusatz eines Tropfens einer sehr verdünnten Lösung von Eisenvitriol (Ferrosulfat) sehr beschleunigt wird. Die Reaktion läßt sich durch die Gleichung ausdrücken $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KJ} = 2\text{KOH} + 2\text{J}$, doch beweist die Wirkung des Eisenvitriols, daß hierbei Zwischenreaktionen auftreten (s. unter Katalyse).

Gehaltsbestimmung. In Anbetracht der leichten Veränderlichkeit des Wasserstoffperoxyds ist seine Gehaltsbestimmung von großer Wichtigkeit. Man bedient sich hierzu der Reduktion des Kaliumpermanganats, die Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung hervorruft:



indem man eine Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt so lange zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Wasserstoffperoxydlösung fließen läßt, als die violette Farbe des Permanganats noch verschwindet. Die Reaktion erfolgt unter Sauerstoffentwicklung (vgl. Oxydimetrie). Auch eine Prüfung des Gehalts an freier Säure ist erforderlich, da die käufliche 3proz. Lösung aus den oben erörterten Gründen stets etwas freie Mineralsäure enthält. Es sollen 100 ccm nicht mehr als 4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge zur Neutralisation erfordern. Ferner sei die Lösung frei von Barium, das von der Darstellung herrühren könnte.

Anstatt in Gewichtsprozenten wird der Gehalt der Wasserstoffperoxydlösung im Handel auch zuweilen sehr unzuweckmäßig in Volumenprozenten angegeben. Man versteht hierunter die Anzahl Vol. Sauerstoff, die aus 1 Vol. der Wasserstoffperoxydlösung in Freiheit gesetzt werden können. Aus der Gleichung $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ergibt sich, daß 68 g Wasserstoffperoxyd 32 g Sauerstoff liefern. 32 g oder 1 Mol Sauerstoff nehmen den Raum von 22,4 Liter ein (S. 33), 3 g Wasserstoffperoxyd oder 100 ccm einer 3proz. Lösung entwickeln mithin etwa 1 l Sauerstoff. Unter einer Wasserstoffperoxydlösung von 10 Volumenprozenten versteht man demnach eine solche, die ihr zehnfaches Volumen an freiem Sauerstoff liefern kann, also eine Lösung von drei Gewichtsprozenten, unter einer 100proz. Lösung eine solche von 30 Gewichtsprozenten.

Konstitution. Die Zusammensetzung des Wasserstoffperoxyds erklärt man sich, wie die des Ozons (S. 49), durch die Annahme eines vierwertigen Sauerstoffatoms. Die Formel $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ erklärt den leichten Zerfall in Wasser und Sauerstoff.

Ö

Katalyse. Wasserstoffperoxyd erleidet unter dem Einfluß einer großen Anzahl von Substanzen Zerfall in Sauerstoff und Wasser, während diese Substanzen, die den Zerfall herbeiführen, selbst unverändert bleiben. Da das Wasserstoffperoxyd auch von selbst, wenn auch sehr langsam, in derselben Weise zerfällt, so wird die Reaktion durch die fremden Substanzen nicht hervorgerufen, sondern nur beschleunigt. Man nennt solche Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Stoffe, die nicht selbst an der Reaktion teilnehmen, Katalyse (katálysis, Auflösung) und die Stoffe, die sie hervorrufen, Katalysatoren. Die katalytischen Reaktionen werden auch häufig als Kontaktreaktionen bezeichnet. Die Katalysatoren, die wir beim Wasserstoffperoxyd kennen lernten, waren Metalle, wie Platin und Silber, ferner Braunstein und Blut. Ein Beispiel katalytischer Erscheinungen lernten wir ferner beim Wasserstoff kennen, der sich entzündet, wenn er gegen einen Platinschwamm strömt (S. 53), sowie bei der Entwicklung des Sauerstoffs aus Kaliumchlorat, wobei die Reaktionstemperatur durch eine Beimengung von Braunstein sehr herabgesetzt wird (S. 45). In allen diesen Fällen handelt es sich um Reaktionen, die sich auch ohne den Katalysator vollziehen können, dieser übt nur eine beschleunigende Wirkung aus, es gibt aber auch Katalysatoren, die eine Verlangsamung einer chemischen Reaktion herbei-

führen, sogenannte negative Katalysatoren, während man die andern als positive bezeichnet. Die Wirkung der Katalysatoren besteht also in einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit (OSTWALD). Die Ursache der Katalyse ist nicht genügend aufgeklärt. Die Beschleunigung der Reaktionen zwischen Gasen, wie sie im DOBEREINER'schen Feuerzeug benutzt wird (S. 53), aber auch bei zahlreichen andern Gasreaktionen eintritt, z. B. bei der Entzündung der Leuchtgasflammen durch eine platinhaltige Kontaksubstanz, ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die Gase infolge der Fähigkeit des Platins, sie auf seiner Oberfläche zu verdichten, in so innige Berührung miteinander kommen, daß Umsetzungen ausgelöst werden, die im einfachen Gasgemisch nur ganz unmerklich langsam stattfinden. Auch ein Platinblech bewirkt schon eine langsame Vereinigung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ohne merkliche Temperaturerhöhung, und da die Wirkung des Platins proportional seiner Oberfläche ist, so kann Platinschwamm eine so große Beschleunigung der Reaktion herbeiführen, daß Entzündung eintritt. In andern Fällen ist vielleicht anzunehmen, daß der Katalysator mit einem der reagierenden Stoffe eine sehr unbeständige Verbindung eingeht, aus der er sich immer wieder zurückbildet, und daß die Hauptreaktion über dieses Zwischenprodukt hinweg stattfindet. So kann man z. B. die Wirkung des Eisenvitriols auf die Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxyd und Kaliumjodid (S. 72) darauf zurückführen, daß Eisenvitriol durch Wasserstoffperoxyd zu einer höheren Oxydationsstufe des Eisens oxydiert wird, und daß diese mit Kaliumjodid unter Jodausscheidung und Rückbildung von Eisenvitriol reagiert, das immer von neuem in Reaktion treten kann. Es ist daher die Menge des Katalysators im Verhältnis zu der umgewandelten Stoffmenge in der Regel verschwindend gering.

Katalytische Vorgänge sind sehr verbreitet und sowohl für die Technik, als auch für zahlreiche physiologische Vorgänge von größter Bedeutung.

Der osmotische Druck. Theorie der Lösungen. Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe.

Wenn eine Substanz in einer Flüssigkeit gelöst wird, so besitzt sie das Bestreben, sich durch die ganze Masse der Flüssigkeit gleichmäßig auszubreiten. Dieses Verhalten erinnert an das der Gase, die jeden ihnen zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig ausfüllen. Bringt man auf den Boden eines Gefäßes einige Kristalle eines stark gefärbten löslichen Stoffes, wie Kaliumpermanganat, so läßt sich die allmähliche Ausbreitung durch die ganze Flüssigkeit genau verfolgen. Man nennt diesen Vorgang, wie die gegenseitige Durchdringung mehrerer Gase, Diffusion (S. 19). Die Diffusion gelöster Stoffe kann auch, wie die der Gase, durch Scheidewände hindurch stattfinden, deren Poren so eng sind, daß sie feste Stoffe selbst in feinsten Verteilung zurückhalten. Gibt man eine Kochsalzlösung in ein Gefäß, dessen Boden von tierischer Blase oder Pergamentpapier gebildet wird und stellt es in ein größeres Gefäß mit Wasser (Abb. 23), so wird dem Ausbreitungsbestreben des Kochsalzes durch die Scheidewand keine Grenze gesetzt, sondern es findet so lange Diffusion statt, bis die Flüssigkeit auf beiden Seiten der Membran die gleiche Konzentration besitzt. Man nennt diese Durchdringung einer Scheidewand durch gelöste

Stoffe Osmose (osmós, Stoß). Es lassen sich aber auch Membranen herstellen, die nur dem Wasser den Durchgang gestatten, aber nicht den gelösten Stoffen. Solche Scheidewände werden halbdurchlässige oder semipermeable genannt. Sie entstehen häufig, wenn sich die Lösungen zweier Salze berühren, die zusammen einen amorphen Niederschlag geben. Füllt man z. B. eine poröse Tonzelle mit einer Lösung von Kupfersulfat und stellt sie in eine solche von Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz), so treffen die beiden Lösungen innerhalb der Wandungen der Tonzelle aufeinander und es entsteht dort eine zusammenhängende Haut von Kupferferrocyanid, die eine halbdurchlässige Wand darstellt. Stellt man eine solche, mit einer Lösung gefüllte und allseitig geschlossene Zelle in reines Wasser, so kann das Bestreben des gelösten Stoffes, seine Konzentration zu ver-



Abb. 23. Dialysator.

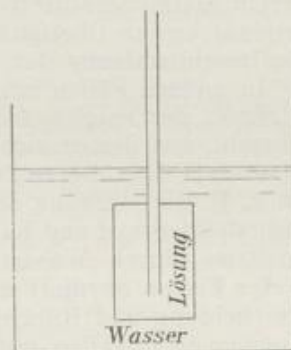


Abb. 24. Osmotischer Druck.

mindern und sich in einem möglichst großen Volumen des Lösungsmittels auszubreiten, nur dadurch befriedigt werden, daß Wasser durch die halbdurchlässige Wand zur Lösung tritt. Dadurch wird das Volumen der Lösung vermehrt und die in der Zelle eingeschlossene Flüssigkeit muß auf die Zellwände einen Druck ausüben, der osmo-

tischer Druck genannt wird, und der gemessen werden kann, wenn die obere Wandung der Zelle von einem Glasrohr durchbrochen wird, das der Lösung das Emporsteigen gestattet (Abb. 24). Der osmotische Druck wird dann durch die Höhe der Flüssigkeitssäule im Rohr angegeben. Der osmotische Druck zeigt nun, daß zwischen einem gelösten und einem gasförmigen Stoff eine weitgehende Übereinstimmung besteht. Wie der Druck, den ein in einem geschlossenen Raume befindliches Gas ausübt, proportional seiner Menge ist, so ist auch der osmotische Druck proportional der Menge des gelösten Stoffes. Befindet sich in der von einer halbdurchlässigen Wand umgebenen Zelle eine zweiprozentige Zuckerlösung, so wird demnach die Flüssigkeitssäule im Rohr die doppelte Höhe erreichen als bei einer einprozentigen Zuckerlösung. Auch durch die Temperatur wird der osmotische Druck in derselben Weise beeinflußt, wie der Gasdruck. Dieser vermehrt sich bei der Erwärmung um 1° um $\frac{1}{273}$ Atmosphäre (S. 18), und ebenso nimmt der osmotische Druck für jeden Grad Temperaturerhöhung um $\frac{1}{273}$ Atmosphäre zu. Es lassen sich mithin sowohl das BOYLE'sche als das GAY-LUSSAC'sche Gesetz von den gasförmigen auf die gelösten Stoffe übertragen. Die Übereinstimmung zwischen dem osmotischen Druck und dem Gasdruck geht aber noch weiter. Wie S. 33 auseinandergesetzt wurde, ist das Molvolumen aller Gase dasselbe, nämlich 22,4 Liter, oder umgekehrt, ein Mol eines Gases, auf den Raum eines Liters verteilt, übt den Druck von 22,4 Atmosphären aus. Ebenso ist der osmotische Druck einer Lösung, die in 22,4 Litern ein Mol

einer Substanz gelöst enthält, bei 0° gleich einer Atmosphäre, oder der Druck einer Lösung, die ein Mol in einem Liter enthält, beträgt 22,4 Atmosphären. Der osmotische Druck einer Lösung hat somit denselben Wert wie der Druck, den die gelöste Substanz ausüben würde, wenn sie als Gas denselben Raum einnehmen würde wie die Lösung. Die Molekeln aller Stoffe üben demnach in Lösung dieselbe Wirkung aus, der osmotische Druck hängt, wie der Gasdruck, nur von der Zahl der Molekeln, aber nicht von ihrer Art ab. Üben also die Lösungen zweier verschiedener Substanzen denselben osmotischen Druck aus, so enthalten sie in gleichem Volumen auch dieselbe Anzahl Molekeln gelöster Stoffe. Man nennt solche Lösung „isotonisch“ (isótonos, gleichgespannt), die in ihnen gelösten Mengen verhalten sich wie die Molekulargewichte der gelösten Stoffe, und ist das Molekulargewicht des einen bekannt, so läßt sich das des andern berechnen. Aus diesen von VAN T'HOFF aufgefundenen Beziehungen ergibt sich die Möglichkeit, aus dem osmotischen Druck einer Lösung das Molekulargewicht der gelösten Substanz zu bestimmen. Während die früher besprochenen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung nur bei Gasen und Dämpfen anwendbar sind, gestattet demnach der osmotische Druck auch die Molekulargröße solcher Substanzen zu bestimmen, die nicht flüchtig sind.

Bei der praktischen Ausführung der Bestimmung mißt man nicht den osmotischen Druck direkt, da dieser Weg in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden ist, sondern man ermittelt das Molekulargewicht einer gelösten Substanz aus der Veränderung des Siedepunkts oder Gefrierpunkts, den die Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel aufweist. Der Zusammenhang dieser Veränderung mit dem osmotischen Druck ergibt sich aus Folgendem. Wie wir früher gesehen haben, besitzt eine Flüssigkeit für jede Temperatur eine bestimmte Dampfspannung, die ihrer Neigung, in den dampfförmigen Zustand überzugehen, entspricht (S. 59). Da ein in Lösung befindlicher Stoff das Bestreben besitzt, sich über einen möglichst großen Raum auszubreiten, also das Volumen der Lösung zu vermehren, so wird er der Verdunstung entgegenwirken, da diese ja das Volumen vermindert. Die Lösung wird also eine geringere Dampfspannung und folglich auch einen höheren Siedepunkt besitzen als das reine Lösungsmittel, denn die Verminderung des Dampfdrucks ist gleichbedeutend mit der Erhöhung des Siedepunktes. Aus demselben Grunde muß die Lösung einen tieferen Gefrierpunkt besitzen als das reine Lösungsmittel, denn beim Gefrieren einer verdünnten Lösung scheidet sich zuerst reines Lösungsmittel aus, so daß der flüssig bleibende Teil eine konzentriertere Lösung darstellt. Dieser Konzentrierung der Lösung wirkt aber das Verdünnungsbestreben des gelösten Körpers entgegen, dieses wird daher das Ausfrieren verzögern und den Gefrierpunkt herabdrücken. Sowohl für die Erhöhung des Siedepunkts, als für die Erniedrigung des Gefrierpunkts gelten dieselben Beziehungen wie für den osmotischen Druck, d. h. die Wirkung des gelösten Stoffes hängt von der Anzahl seiner Molekeln ab, nicht aber von ihrer Art, äquimolekulare Mengen verschiedener Substanzen üben also denselben Einfluß aus. Alle diese Darlegungen gelten für sämtliche Lösungsmittel, es ist aber der Betrag der Erhöhung des Siedepunkts und der Erniedrigung des Gefrierpunkts, den äquimolekulare

Mengen verschiedener Stoffe hervorrufen, für jedes Lösungsmittel ein anderer. Hat man festgestellt, um wieviel der Siedepunkt von 100 g eines Lösungsmittels durch ein Mol einer darin gelösten Substanz erhöht wird (molekulare Siedepunktserhöhung), so kann man das Molekulargewicht einer Substanz berechnen, wenn man eine genau abgewogene Menge davon in einer genau gewogenen Menge des Lösungsmittels löst und beobachtet, um welchen Betrag sein Siedepunkt dadurch steigt. Ebenso muß man zur Bestimmung des Molekulargewichts vermittelst der Erniedrigung des Gefrierpunkts die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“ des Lösungsmittels kennen, das ist der Betrag, um den der Gefrierpunkt von 100 g des Lösungsmittels herabgedrückt wird, wenn ein Mol irgendeiner Substanz darin gelöst wird. Löst man jetzt eine genau bekannte Menge einer Substanz in einer bekannten Menge des Lösungsmittels, so gestattet die Erniedrigung des Gefrierpunkts, welche die Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel zeigt, die Berechnung des Molekulargewichts der gelösten Substanz.

Die Halogene.

Mit dem Namen Halogene (Salzbildner von *hals*, Salz, und *gennáo*, erzeuge) bezeichnet man die vier Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod. Diese Reihenfolge ist die ihrer Atomgewichte, das für Fluor 19, für Chlor 35,46, für Brom 79,92 und für Jod 126,92 beträgt. Der Name Halogene rührt daher, daß diese Elemente einen Bestandteil sehr vieler Salze bilden. Das verbreitetste von ihnen ist das Chlor, das zuerst besprochen werden soll.

Chlor, Cl.

Atomgewicht 35,46.

Das Chlor ist in der Natur sehr verbreitet, namentlich in Gestalt seiner Natriumverbindung, NaCl, kommt es in großen Mengen im Meerwasser und in Steinsalzlagerstätten vor, aber auch in Verbindung mit andern Metallen, besonders Kalium, Calcium und Magnesium, ist es sehr häufig. In freiem Zustande kommt es nicht vor, da es auf die verschiedensten Substanzen chemisch sehr energisch einwirkt und daher, in Freiheit gesetzt, nach kurzer Zeit wieder in Verbindungen eintritt.

Darstellung. Zur Darstellung des Chlors bedient man sich in der Regel seiner Verbindung mit Wasserstoff, HCl, des Chlorwasserstoffs, eines Gases, dessen Lösung in Wasser den Namen Salzsäure führt, oder des Kochsalzes, das im wesentlichen aus Natriumchlorid, NaCl, besteht. Dieses Salz ist das wichtigste Ausgangsmaterial für die Darstellung aller andern Chlorverbindungen. Die Darstellung des Chlors aus Chlorwasserstoff läßt sich mit Hilfe des elektrischen Stroms bewerkstelligen, der beim Hindurchleiten durch Salzsäure an der positiven Elektrode Chlor, an der negativen Wasserstoff abscheidet: $2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$. In derselben Weise kann man die Verbindungen des Chlors mit Metallen, die Chloride, durch den elektrischen Strom zerlegen, z. B.: $2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$. Von dieser Reaktion wird in der Technik zur Gewinnung