

verschiedenen Richtungen gegen Druck, Wärme, Licht, Elektrizität verschieden, während die amorphen Körper nach allen Richtungen gleichwertig sind. Amorphe Substanzen gehen häufig allmählich in den kristallisierten Zustand über, was mit einer Änderung ihrer Dichte, spezifischen Wärme und Leitfähigkeit für Licht, Wärme und Elektrizität verbunden ist.

Trotz ihrer großen Mannigfaltigkeit lassen sich die verschiedenen Kristalle auf sechs Kristallsysteme zurückführen, die durch ihre Symmetrieverhältnisse charakterisiert sind. Die wichtigsten Symmetrieelemente sind die Symmetrieebenen, von denen jede einen Körper so teilt, daß die entstehenden Hälften sich verhalten wie Bild und Spiegelbild. Das höchst symmetrische System, das reguläre, besitzt neun Symmetrieebenen, das niedrigst symmetrische, das trikline, keine. Diese Symmetrieverhältnisse bedingen die Möglichkeit, die Kristalle der verschiedenen Systeme durch ihre Achsen zu charakterisieren, auf die sich die Flächen jedes Kristalls beziehen lassen. Man unterscheidet, um in einfacher Weise die Lage der Kristallflächen zueinander festzulegen:

1. Das reguläre System mit drei gleich langen, sich in ihren Mittelpunkten rechtwinklig schneidenden Achsen. Die einfachsten hierhergehörigen Formen sind Würfel und Oktaeder.

2. Das quadratische oder tetragonale System mit drei sich rechtwinklig schneidenden Achsen, von denen zwei, die Nebenachsen, gleich lang sind, während die dritte, die Hauptachse, länger oder kürzer ist.

3. Das hexagonale System mit drei gleich langen, in einer Ebene liegenden Nebenachsen, die sich unter Winkeln von  $60^\circ$  schneiden, und einer auf ihnen rechtwinklig stehenden längeren oder kürzeren Hauptachse.

4. Das rhombische System mit drei, sich in ihren Mittelpunkten rechtwinklig schneidenden, ungleich langen Achsen.

5. Das monokline System mit drei ungleich langen Achsen, von denen zwei miteinander schiefe Winkel bilden, während die dritte auf ihnen senkrecht steht.

6. Das trikline System mit drei ungleich langen, sich unter schiefen Winkeln schneidenden Achsen.

## Sauerstoff, O.

Atomgewicht 16.

Der Sauerstoff ist das verbreitetste aller Elemente. Nahezu die Hälfte der uns bekannten Erdrinde besteht aus Sauerstoff, das Wasser besteht zu  $\frac{8}{9}$  seines Gewichts, die atmosphärische Luft zu mehr als  $\frac{1}{5}$  aus diesem Element. Das reichliche Vorkommen in der Erdrinde erklärt sich daraus, daß die meisten Mineralien Verbindungen des Sauerstoffs darstellen. So enthält der Sand, der im wesentlichen aus Kieselerde besteht, 53% Sauerstoff, Ton, Kalk usw. sind sämtlich sauerstoffhaltige Verbindungen.

Der Sauerstoff ist ein Gas, das in der Luft im Gemisch mit Stickstoff enthalten ist. Um ihn in reinem Zustande darzustellen, bedient man sich der Eigenschaft mancher sauerstoffreicher Verbindungen, ihn unter dem Einfluß von Wärme abzugeben. So zerfällt das chlorsaure Kalium beim Erhitzen in Kaliumchlorid und Sauerstoff. Zum Studium der Eigenschaften des Sauerstoffs erhitzt man ein Gemisch aus vier Teilen chlorsaurem Kalium und einem Teil Braunstein (die Mischung geschieht ohne Mörser und Pistill, mit Hilfe eines Kartenblatts) in einer Retorte a, Abb. 10. Man erhält hierbei schon bei mäßigem Erhitzen eine regelmäßige, kräftige Sauerstoffentwicklung. Das durch das Rohr b entweichende Gas wird in einem mit Wasser gefüllten und mit der

Öffnung nach unten in der pneumatischen Wanne *d* stehenden Glasgefäß *c* aufgefangen (pneuma, Luft).

Der Sauerstoff besitzt die äußeren Eigenschaften der Luft, er ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, dessen Gewicht etwas höher ist als das der Luft. Während ein Liter Luft bei 0° und unter Atmosphärendruck ein Gewicht von 1,2932 g besitzt, wiegt ein Liter Sauerstoff unter denselben Bedingungen 1,4290 g. Seine wichtigste Eigenschaft ist die Fähigkeit, sich mit vielen Substanzen unter Feuererscheinung und lebhafter Wärmeentwicklung zu verbinden, eine Erscheinung, die man als Verbrennung bezeichnet. Die atmosphärische Luft verdankt ihre Fähigkeit, die Verbrennung zu unterhalten, ihrem Gehalt an Sauerstoff. Da er nur etwa den fünften Teil der Luft ausmacht, die übrigen  $\frac{4}{5}$  aber, die fast nur aus Stickstoff bestehen, chemisch durchaus indifferent sind, so erfolgt die Verbrennung

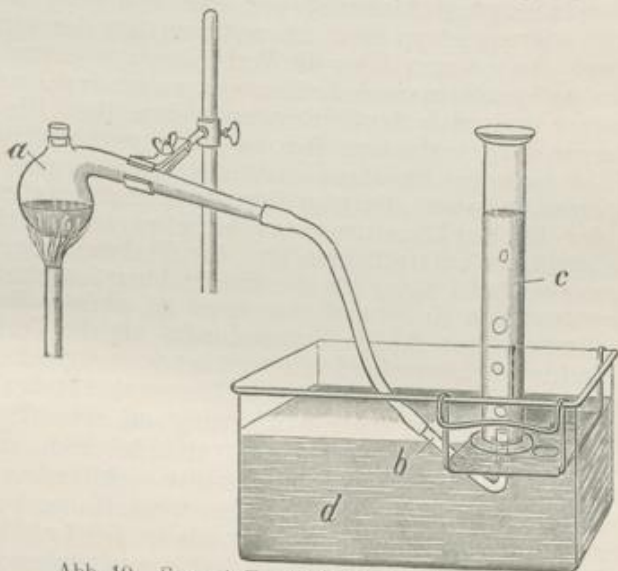


Abb. 10. Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat.

in reinem Sauerstoff bedeutend lebhafter, als in der atmosphärischen Luft, und auch Substanzen, die an der Luft nicht oder nur schwierig verbrennen, verbinden sich, in reinem Sauerstoff erhitzt, mit ihm unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung. Führt man einen glimmenden Holzspan in ein mit Sauerstoff gefülltes Gefäß, so entflammt er und verbrennt mit lebhafterer Flamme und in kürzerer Zeit als in atmosphärischer Luft. Ebenso verbrennen Schwefel und Phosphor im Sauerstoff unter äußerst intensiver Lichtentwicklung, auch Eisendraht, der sich, an der Luft erhitzt, nicht zu entzünden vermag, verbrennt, wenn er glühend in ein Gefäß mit Sauerstoff eingeführt wird, mit glänzender Lichterscheinung und unter lebhaftem Funkensprühen. Alle diese Erscheinungen beruhen darauf, daß die brennenden Substanzen sich mit Sauerstoff verbinden, sie werden oxydiert, der verbrennende Körper verschwindet hierbei und es entsteht ein neuer. Bei der Verbrennung von Kohle entsteht ein Gas, das farb- und geruchlos ist wie der Sauerstoff, aber die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag, bei der

Verbrennung des Schwefels entsteht ein farbloses Gas, das einen stechenden Geruch besitzt und ebenfalls die Verbrennung nicht unterhalten kann, Phosphor liefert bei der Verbrennung ein weißes Pulver. Alle diese bei der Verbrennung entstehenden Produkte, die Verbindungen des Sauerstoffs darstellen, werden Oxyde genannt. Diese Bezeichnung ist von dem Namen des Sauerstoffs, Oxygenium, Säurebildner (von oxy's, sauer, und gennao, erzeuge) abgeleitet, der daher rührt, daß einige Elemente, wie Schwefel, Phosphor, Kohle, bei der Verbrennung in Verbindungen übergehen, die in wässriger Lösung den Charakter von Säuren besitzen, so daß man den Sauerstoff früher für den charakteristischen Bestandteil der Säuren hielt. Ermittelt man das Gewicht des Verbrennungsprodukts einer Substanz, so stellt sich heraus, daß es stets höher ist als das des unverbrannten Körpers. Diese Gewichtszunahme, die eine brennende Substanz erfährt, rührt von ihrer Verbindung mit Sauerstoff her, eine gegebene Menge Sauerstoff muß also ebensoviel an Gewicht verlieren, als der verbrennende Körper gewinnt. Nimmt man daher die Verbrennung in einem mit Sauerstoff gefüllten und geschlossenen Kolben vor, so ist das Gesamtgewicht des Kolbens vor und nach der Verbrennung dasselbe. Die Fähigkeit, sich mit Sauerstoff zu verbinden, sich zu oxydieren, besitzen fast alle Elemente. Ehe sich eine Substanz entzündet, muß sie eine bestimmte Temperatur erreicht haben, die man ihre Entzündungstemperatur nennt, von der die Verbrennungstemperatur, die durch die Verbrennung entsteht, zu unterscheiden ist. Die Verbrennungstemperatur liegt im allgemeinen viel höher als die Entzündungstemperatur, so daß die Verbrennung, wenn sie einmal eingeleitet ist, ohne äußere Wärmezufuhr fortschreitet. Sowohl die Entzündungs- als die Verbrennungstemperatur sind bei den verschiedenen Substanzen sehr verschieden, es gibt Stoffe, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sofort entzünden, Phosphor bedarf einer Erwärmung auf etwa 60°, Schwefel einer solchen auf über 300°, Stickstoff verbindet sich nur bei der höchsten erreichbaren Temperatur, bei der des elektrischen Flammenbogens, direkt mit Sauerstoff. Die Ursache, weshalb die Verbrennung in reinem Sauerstoff viel lebhafter erfolgt, als in der Luft, liegt darin, daß bei der Verbrennung in der Luft ein Teil der entstehenden Wärme zur Erwärmung des Stickstoffs verbraucht wird, so daß die Temperatur nicht so hoch steigen kann als in reinem Sauerstoff.

Wie die Verbrennung, so unterhält der Sauerstoff auch die Atmung, er wurde deshalb von SCHEELE Lebensluft genannt. Unter Atmung versteht man die Aufnahme des zum Leben der Tiere und Pflanzen nötigen Sauerstoffs, sowie die Ausscheidung der gasförmigen Stoffwechselprodukte. In den Lungen wird der Sauerstoff durch das Blut aufgenommen, indem ein Bestandteil des Bluts, das Hämoglobin, mit ihm eine lockere Verbindung eingeht. Der auf diesem Wege in den Blutkreislauf eingeführte Sauerstoff dient zur Oxydation der durch die Nahrung aufgenommenen Substanzen, und diesem Verbrennungsvorgang verdankt der tierische Körper seine Wärme. Die Menge des durch die Atmung vom menschlichen Organismus aufgenommenen Sauerstoffs beträgt innerhalb 24 Stunden etwa 750 g. Der in den Lungen dem Blute zugeführte Sauerstoff erteilt ihm eine hellrote Farbe (arterielles Blut), während das den Lungen zuströmende Blut dunkelrot ist (venöses Blut); auch außerhalb des menschlichen Organismus wird

das Blut durch Sauerstoff, z. B. wenn es damit geschüttelt wird, aufgehellt. Der Sauerstoff wird durch das Blut chemisch gebunden, das Blut nimmt daher auch bei sehr großen Schwankungen des Sauerstoffgehalts der Luft stets nahezu dieselbe Menge auf, erst, wenn der Sauerstoffgehalt auf nahezu die Hälfte des normalen zurückgegangen ist, beginnt sich Sauerstoffmangel und damit Atemnot bemerkbar zu machen. Dies ist z. B. der Fall in einer Höhe von 5000 m über dem Meeresspiegel, in der der Luftdruck nur noch 400 mm Quecksilberdruck entspricht, also wenig mehr als die Hälfte des Luftdrucks am Meeresspiegel beträgt. Auch einige andere Gase besitzen die Fähigkeit, sich mit dem Blute zu verbinden, wodurch es unfähig wird, die genügende Menge Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. In solchem Falle muß der Sauerstoff dem Blute in möglicher Konzentration dargeboten werden, die Einatmung von reinem Sauerstoff findet daher bei Vergiftungen durch Kohlenoxyd- oder Schwefelsauerstoffgas Anwendung.

Auch die Atmung der Pflanzen besteht in der Aufnahme von Sauerstoff, in einer sauerstofffreien Atmosphäre findet kein Wachstum statt und die Pflanzen sterben bald ab. Der durch den eingeatmeten Sauerstoff bewirkte Oxydationsprozeß erzeugt auch bei den Pflanzen Wärme, doch ist sie so gering, daß sie nur selten zur Wahrnehmung gelangt, verhindert man aber die Wärmeabgabe, wie das z. B. bei der Anhäufung der Gerstenkeime zur Malzbereitung der Fall ist, so macht sich die Erwärmung stark bemerkbar.

Eine Verminderung des Luftsauerstoffs findet durch Verbrennung und Atmung nicht statt, da die grünen Pflanzenteile unter dem Einfluß des Sonnenlichts die Fähigkeit besitzen, die Produkte der Verbrennung organischer Verbindungen, Kohlendioxyd und Wasser, unter Abscheidung von Sauerstoff zu zerlegen. Verbrennung und Atmung einerseits und die assimilierende Tätigkeit der Pflanzen andererseits bedingen demnach einen Kreislauf des Sauerstoffs. Da die Tätigkeit der grünen Pflanzenteile, aus den einfachen Produkten der Verbrennung unter Abscheidung von Sauerstoff komplizierte Verbindungen aufzubauen, die uns als Nahrungsmittel dienen, nur unter dem Einfluß des Sonnenlichts stattfindet, so hat die durch Verbrennung der Nahrungsmittel im menschlichen Organismus entstehende Wärme ihren Ursprung ebenfalls in der Sonnenenergie, die von den Pflanzen bei ihrer aufbauenden Tätigkeit umgewandelt wurde und bei der Verbrennung der Nahrungsmittel wieder als Wärme in Erscheinung tritt.

Der Sauerstoff ist in Wasser nur wenig löslich, in bedeutend größerer Menge wird er von Alkohol gelöst. Die Löslichkeit ist, wie bei allen Gasen, sehr von der Temperatur und dem Druck abhängig (vgl. S. 20). 100 ccm Wasser lösen bei 0° und unter Atmosphärendruck 4 ccm Sauerstoff, bei 15° nur noch 3,4 ccm, hingegen lösen 100 ccm Alkohol von 0° 28 ccm Sauerstoff. Auch einige geschmolzene Metalle vermögen ihn in beträchtlicher Menge aufzunehmen, so löst geschmolzenes Silber das zehnfache seines Volumens Sauerstoff, um ihn beim Erkalten wieder abzugeben. Zur Aufbewahrung des Sauerstoffs eignen sich nur Gasometer (Abb. 11), durch Gummisäcke diffundiert er allmählich. In stark komprimiertem Zustande kommt er heute in druckfesten Stahlflaschen in den Handel.

Durch Abkühlung auf sehr tiefe Temperatur läßt sich der Sauerstoff in flüssigen Zustand überführen. Die Temperatur, bei der die

Verflüssigung stattfindet, ist vom Druck abhängig, bei  $-119^{\circ}$  tritt sie unter einem Druck von 50 Atmosphären ein, unterhalb  $-182^{\circ}$  erfolgt die Verflüssigung auch unter Atmosphärendruck. Die Temperatur von  $-119^{\circ}$  ist die höchste, bei der der Sauerstoff überhaupt noch verflüssigt werden kann, bei höherer Temperatur gelingt die Verflüssigung selbst bei Anwendung des stärksten Druckes nicht,  $-119^{\circ}$  ist also seine kritische Temperatur (vgl. S. 20). Der Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffs, der eine blaue, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellt, liegt bei  $-182^{\circ}$ , sein spezifisches Gewicht, bezogen auf Wasser, beträgt 1,1321.

Die Verflüssigung des Sauerstoffs gelang 1877 CAILLETET und PICTET auf zwei ganz verschiedenen Wegen. CAILLETET brachte den Sauerstoff unter einen Druck von 300 Atmosphären. Wurde nun der Druck plötzlich aufgehoben, so fand infolge der starken Ausdehnung des Gases eine außerordentlich starke Abkühlung statt, die ge-

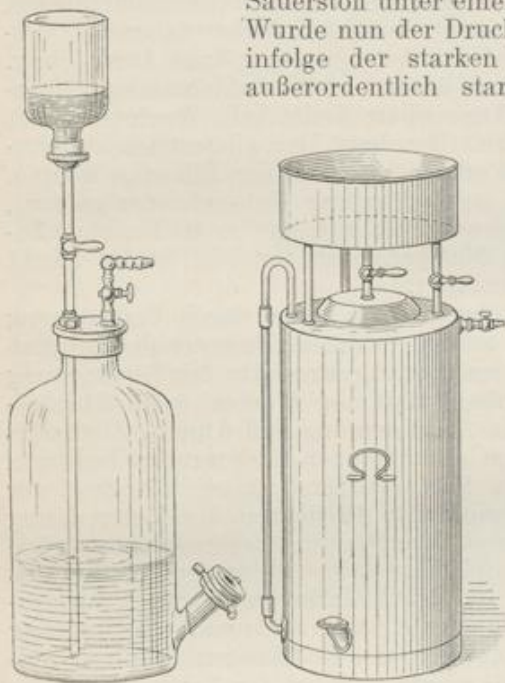


Abb. 11. Gasometer.

nügtte, um den Sauerstoff zu verflüssigen. Jedes Gas kühlt sich durch Ausdehnung ab, da ein Teil seiner Wärmemenge in die Bewegungsenergie der sich ausdehnenden Teilchen umgesetzt wird (S. 34). PICTET benutzte die Verdunstungskälte des durch Druck und Abkühlung verflüssigten Schwefeldioxyds, um Kohlendioxyd zu verflüssigen, dessen schnelle Verdunstung im luftleeren Raume eine Abkühlung bis auf  $-140^{\circ}$  hervorbrachte, bei der der Sauerstoff durch Anwendung von Druck verflüssigt werden konnte. Die Darstellung von flüssigem Sauerstoff in großem Maßstabe ist erst durch die LINDE'sche Maschine zur Verflüssigung der Luft möglich geworden (s. dort).

Der infolge des Abdunstens des leichter siedenden Stickstoffs aus der flüssigen Luft zurückbleibende flüssige Sauerstoff dient, gemischt mit Kohlenstoff, als Sprengmittel. Trotz seines reichlichen Vorkommens und trotzdem der Sauerstoff in der atmosphärischen Luft nicht in chemischer Bindung, sondern in freiem Zustande vorhanden ist, wurde er erst verhältnismäßig spät entdeckt. In den Jahren 1771—1773 erhielt SCHEELE den Sauerstoff durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure und durch Erhitzen salpetersaurer Salze, der Engländer PRIESTLEY isolierte ihn 1774 durch Erhitzen von Quecksilberoxyd. Die augenfälligste Eigenschaft des Sauerstoffs, die Verbrennung und Atmung in gesteigertem Maße zu unterhalten, wurde von beiden Chemikern erkannt, er wurde daher von SCHEELE als Feuerluft oder Lebensluft bezeichnet.

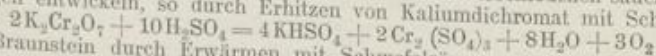
**Methoden der Gewinnung des Sauerstoffs.** Eine große Zahl sauerstoffreicher Verbindungen gibt den Sauerstoff unter dem Einfluß der Wärme ab. Solche Substanzen sind Quecksilberoxyd  $\text{HgO}$ , Kaliumchlorat  $\text{KClO}_3$ , Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$ , Braunstein  $\text{MnO}_2$ , Kaliumpermanganat  $\text{KMnO}_4$ , Bariumperoxyd  $\text{BaO}_2$ . Für die Sauerstoffdarstellung in kleinem Maßstab eignet sich am besten das Kaliumchlorat (chlorsaures Kali), das bei starker Erhitzung in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerfällt:  $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ . Die Temperatur, bei der sich die Zersetzung vollzieht, wird durch eine Beimengung von Braunstein wesentlich erniedrigt. Während das Kaliumchlorat, für sich erhitzt, erst zum Schmelzen gebracht werden muß, um sich dann bei etwa  $350^\circ$  zu zersetzen, beginnt die Sauerstoffentwicklung bei Gegenwart von Braunstein viel früher, so daß das Salz nicht erst zum Schmelzen kommt. Der Braunstein selbst, der bei starker Erhitzung ebenfalls Sauerstoff abgibt, wird bei der hier in Betracht kommenden Temperatur nicht verändert, er wirkt durch seine bloße Gegenwart beschleunigend auf die Zersetzung des Kaliumchlorats, seine Wirkung ist eine katalytische (s. unter Katalyse). Die Entwicklung geschieht, wie Seite 40 angegeben, doch ist darauf zu achten, daß der Braunstein keine brennbaren Substanzen, wie Kohle, Sägespäne u. dgl., enthält, da sie Explosionen verursachen können. Dieselbe Wirkung, wie der Braunstein, üben auch viele andere Oxyde, z. B. Eisenoxyd, auf das Kaliumchlorat aus.

Von historischer Bedeutung ist die zuerst von PRIESTLEY ausgeführte Darstellung des Sauerstoffs durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, das hierbei in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt:  $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$ . Die Zersetzungstemperatur des

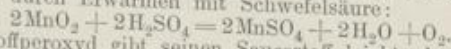
Quecksilberoxyds liegt aber wesentlich höher als die des Kaliumchlorats, auch besteht das Quecksilberoxyd nur zu 7,4 Prozent aus Sauerstoff, während der Sauerstoff im Kaliumchlorat 39,14 Prozent ausmacht, diese Methode findet daher keine praktische Anwendung. Ebenso wie das Quecksilberoxyd geben

die Oxyde aller Edelmetalle, wie Gold, Silber, Platin, beim Erhitzen ihren Sauerstoff ab. Sauerstoff läßt sich ferner durch Erhitzen von Kaliumnitrat (Salpeter) gewinnen, das hierbei zunächst schmilzt und dann in Kaliumnitrit und Sauerstoff zerfällt:  $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$ .

Auch auf nassem Wege läßt sich der Sauerstoff aus verschiedenen sauerstoffreichen Verbindungen entwickeln, so durch Erhitzen von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure:



oder aus Braunstein durch Erwärmen mit Schwefelsäure:



Auch Wasserstoffperoxyd gibt seinen Sauerstoff leicht ab:  $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Diese Reaktion vollzieht sich besonders leicht bei der Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf solche Verbindungen, die auch ihrerseits leicht ihren Sauerstoff abgeben, wie der wirksame Bestandteil des Chlorkalks, das Calciumhypochlorit:  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O}_2$ . Ein sehr bequemes Verfahren, um ohne Erwärmen einen leicht regulierbaren Sauerstoffstrom zu erhalten, besteht daher in der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Chlorkalk:  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Man bedient sich hierzu des KIPP'schen Apparats (Abb. 12), der in allen Fällen angebracht ist, wo es sich um die Entwicklung eines Gases durch Einwirkung einer

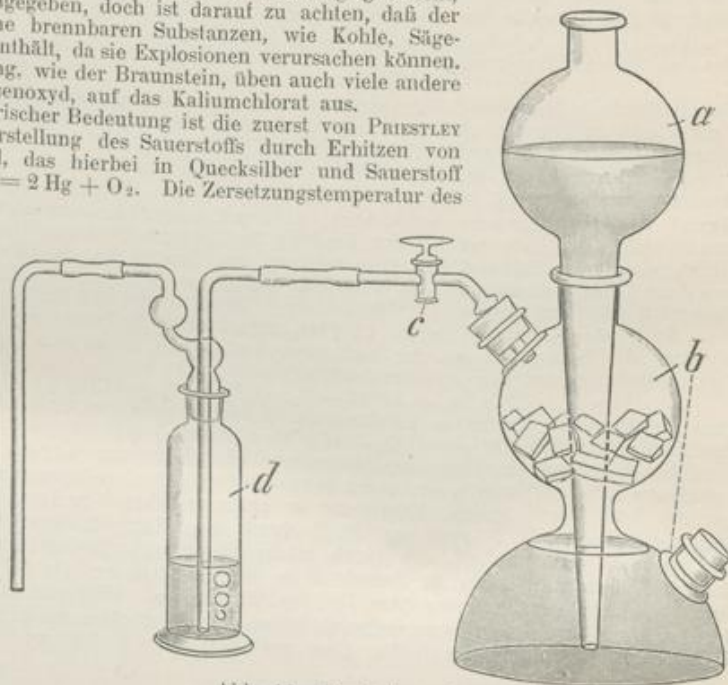
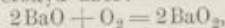


Abb. 12. KIPP'scher Apparat.

Flüssigkeit auf einen festen Körper ohne Anwendung von Wärme handelt. Man füllt die mittlere Kugel b des Apparats mit in Würfelform gepreßtem Chlorkalk und gibt in die obere Kugel a käufliche 3prozentige Wasserstoffperoxydlösung. Wird der Hahn c geöffnet, so daß die Luft aus dem Apparat entweichen kann, so strömt die Flüssigkeit zunächst in das untere Gefäß und steigt von dort in die mittlere Kugel. So wie sie mit dem Chlorkalk in Berührung kommt, beginnt die Sauerstoffentwicklung. Schließt man den Hahn, so wird die Flüssigkeit durch den Druck des sich weiter entwickelnden Gases auf demselben Wege zurückgedrängt, steigt wieder in die Kugel a und die Entwicklung kommt zum Stillstand. Die Waschflasche d ist zur Hälfte mit Wasser gefüllt und dient zur Reinigung des Gases.

Unter dem Einfluß des elektrischen Stroms läßt sich Sauerstoff aus dem Wasser abscheiden. Näheres hierüber soll bei der Besprechung des Wassers mitgeteilt werden.

Zur Darstellung des Sauerstoffs in großem Maßstabe finden verschiedene Methoden Anwendung, die darauf beruhen, den Luftsauerstoff zunächst chemisch zu binden und ihn dann wieder abzuschneiden. Leitet man Luft über zur Rotglut erhitztes Bariumoxyd, so geht dieses in Bariumperoxyd über:

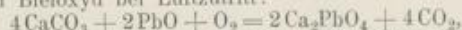


das bei höherer Temperatur wieder in Bariumoxyd und Sauerstoff zerfällt:



Das Bariumoxyd kann durch Erniedrigung der Temperatur und erneutes Überleiten von Luft wieder in Peroxyd zurückverwandelt werden. Der Prozeß der Aufnahme von Sauerstoff durch das Oxyd vollzieht sich bei 500–600° und unter einem Überdruck von 1–2 Atmosphären, der Zerfall des Peroxyds, der durch Erzeugung eines Minderdrucks unterstützt wird, bei 800°. Es ist nämlich eine allgemeine Erscheinung, daß Druck die Reaktionen befördert, die mit einer Volumenverminderung verknüpft sind, wie sie bei der Bindung des Sauerstoffs durch Bariumoxyd stattfindet, während umgekehrt die Verminderung des Drucks die Reaktionen begünstigt, bei denen eine Vermehrung des Volumens stattfindet, wie bei der Abscheidung von Sauerstoff aus Bariumperoxyd. Das Verfahren findet in großem Maßstabe Anwendung.

Auch das bleisaure Calcium  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  eignet sich als Zwischenglied bei der Gewinnung des Sauerstoffs aus der Luft. Die Verbindung bildet sich beim Glühen von Calciumkarbonat und Bleioxyd bei Luftzutritt:



beim Erhitzen des bleisauren Calciums im Kohlendioxidstrom findet die umgekehrte Reaktion statt:  $2\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 4\text{CO}_2 = 4\text{CaCO}_3 + 2\text{PbO} + \text{O}_2$ .

Die Trennung des Luftsauerstoffs vom Stickstoff auf mechanischem Wege ist auf einem für die Praxis brauchbaren Wege erst gelungen, seitdem man in der Lage ist, die Luft durch starke Abkühlung in größerer Menge zu verflüssigen. Zwar diffundiert Sauerstoff  $2\frac{1}{2}$ mal so schnell durch eine Kautschukmembran, wie Stickstoff, so daß sich die Luft, die durch solche Membranen hindurchgepreßt wird, an Sauerstoff anreichert, auch ist Sauerstoff in Wasser löslicher als Stickstoff, so daß durch wiederholtes Einpressen von Luft in Wasser und Absaugen des absorbierten Gases schließlich ein sehr sauerstoffreiches Gasgemisch erhalten wird, doch sind diese Methoden zur Trennung der beiden Gase praktisch ohne Bedeutung.

### Ozon.

Setzt man eine Elektrisiermaschine in Tätigkeit und läßt eine Reihe Funken durch die Luft schlagen, so macht sich ein eigentümlicher Geruch bemerkbar, der an den des Phosphors erinnert und daher rührt, daß der Sauerstoff der Luft unter dem Einfluß der Elektrizität eine eigentümliche Umwandlung erleidet. SCHÖNBEIN stellte 1840 fest, daß dieser Geruch bei der Oxydation vieler Substanzen, z. B. bei langsamer Oxydation des Phosphors an feuchter Luft auftritt, und daß der Körper, dem er zukommt, sehr unbeständig ist und in hohem Grade die Fähigkeit besitzt, andere Substanzen zu oxydieren. Wegen seines charakteristischen Geruchs wurde er Ozon (ózo, ich rieche) genannt. Die Beobachtung, daß ozonhaltiger Sauerstoff beim Hindurchleiten durch ein auf 250° erhitztes Rohr vollständig in Sauerstoff übergeht und daß umgekehrt reiner Sauerstoff durch den elektrischen Funken ozonhaltig wird, beweist, daß man es im Ozon lediglich mit umgewandeltem Sauerstoff zu tun hat. Durch den elektrischen Funken werden stets nur sehr

geringe Mengen Sauerstoff in Ozon verwandelt. Es wird nämlich bei der Bildung des Ozons aus Sauerstoff eine große Menge Wärme aufgenommen, aber das Ozon verwandelt sich unter Abgabe dieser Wärmemenge sehr leicht in Sauerstoff zurück, und zwar geschieht das schon bei  $250^{\circ}$ . Während also die elektrische Energie zur Bildung des Ozons führt, muß umgekehrt die Wärme des elektrischen Funkens die Rückbildung zu Sauerstoff bewirken. Es wird mithin für die Bildung des Ozons viel vorteilhafter sein, wenn der Sauerstoff dem Einfluß der elektrischen Energie ohne wesentliche Temperaturerhöhung ausgesetzt werden kann. Das ist der Fall bei der sogenannten stillen oder dunkeln elektrischen Entladung, die eintritt, wenn der Ausgleich der positiven und negativen Elektrizität nicht zwischen zwei Spitzen stattfindet, sondern zwischen zwei sich gegenüberstehenden größeren Flächen, wobei keine Funkenbildung und keine merkliche Temperaturerhöhung erfolgt.

Der einfachste Apparat zur Erzeugung von Ozon, der Ozonisorator, besteht aus zwei ineinander geschobenen Glasröhren, zwischen denen sich ein Luftraum befindet (Abb. 13). Die äußere Röhre ist auf der Außenseite, die innere auf der Innenseite mit Stanniol belegt und die Metallbelegungen sind durch Leitungsdrähte mit den Polen



Abb. 13. Darstellung von Ozon.

eines Induktionsapparats verbunden. Wird nun durch das Rohr a Luft oder Sauerstoff zugeleitet, so nimmt das Gas seinen Weg zwischen den beiden Röhren hindurch und wird bei b wieder abgeleitet. Die Isolierung der beiden Stanniolplatten durch das Glas verhindert die Funkenbildung, hingegen findet ein stiller Ausgleich der Elektrizität statt, der einen Teil des Sauerstoffs in Ozon verwandelt.

Das Ozon ist gleich dem Sauerstoff ein Gas. Es ist in dünner Schicht farblos, in dickerer Schicht blau. Vom Sauerstoff unterscheidet es sich unter anderm dadurch, daß es eine viel energischere Oxydationswirkung ausübt, so daß es schon bei gewöhnlicher Temperatur viele Stoffe zu oxydieren vermag. So werden Alkohol, Äther, Phosphor, Schwefel und viele andere Substanzen sofort entzündet, Pflanzenfarbstoffe, wie Lakmus und Indigo, werden durch Ozon energisch gebleicht. In geringem Maße erleidet der Sauerstoff eine Umwandlung in Ozon auch bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft, der bekannte Phosphorgeruch ist daher nichts anderes, als der Geruch des Ozons. Auch bei zahlreichen andern Oxydationsvorgängen ist die Bildung von Ozon beobachtet worden, doch wird immer nur ein geringer Teil des vorhandenen Sauerstoffs in Ozon umgewandelt. In reinem Zustande kann man das Ozon gewinnen, wenn man die mittelst des Ozonisorators dargestellte ozonisierte Luft durch ein u-förmiges Rohr leitet, das von flüssiger Luft umgeben ist. Die Temperatur der flüssigen Luft beträgt  $-180^{\circ}$ , das Ozon verflüssigt sich aber schon bei  $-120^{\circ}$ , es verdichtet sich daher und sammelt sich in dem Rohr als eine schwarzblaue Flüssigkeit an, die nur noch sehr wenig unveränderten Sauerstoff enthält. Durch Verdunstung geht das flüssige Ozon in ein bläuliches Gas über, das sich zuweilen unter heftiger Explosion in



gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt. Von Terpentinöl wird das Ozon in beträchtlicher Menge gelöst, auch besitzt das Terpentinöl die Fähigkeit, gewöhnlichen Sauerstoff im Sonnenlichte in Ozon zu verwandeln. Vom Wasser wird es nur wenig aufgenommen und wandelt sich dann bald in gewöhnlichen Sauerstoff um, das früher zum medizinischen Gebrauch empfohlene Ozonwasser, aqua ozonisata, hat sich daher nicht eingebürgert. In der Atmosphäre ist das Ozon, namentlich nach elektrischen Entladungen, in sehr geringer Menge vorhanden, infolge der ozonisierenden Wirkung, die das Terpentinöl und verwandte ätherische Öle auf den Luftsauerstoff ausüben, findet er sich besonders in der Luft nadelholzreicher Gegenden und, da es auch bei der Verdunstung von Salzlösungen entsteht, auch in der Seeluft, doch ist der Zusammenhang zwischen ozonreicher und gesunder Luft durchaus nicht bewiesen. Ozon wirkt in größeren Mengen giftig, das Einatmen von konzentriertem Ozon verursacht Übelkeit, Mikroorganismen tötet es noch in großer Verdünnung und übt dadurch eine starke antiseptische Wirkung aus. Man verwendet es daher neuerdings zur Sterilisierung des Trinkwassers. Da es hierbei lediglich unter Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt, so hat es vor allen anderen Sterilisationsmitteln den Vorzug, daß dem Wasser keine fremden Substanzen zugeführt werden. Auch für Zwecke der Bleicherei wird ozonisierter Sauerstoff in großem Maßstabe dargestellt. Der Ozongehalt der die Apparate verlassenden Luft beträgt 0,5—5 Prozent, für die meisten praktischen Zwecke ist ein Gehalt von 1 Prozent genügend.

Um die chemischen Eigenschaften des Ozons kennenzulernen, übergießt man in einigen kleinen Bechergläschen einige Dezigramme gepulvertes Kaliumpermanganat, das man mit Wasser angefeuchtet hat, mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich ein sehr ozonreiches Gas entwickelt. Bringt man mit dem Glasstabe einige Tropfen Alkohol in das Gläschen, so tritt sofort Entzündung ein, auch Schwefelblumen, sowie Leuchtgas, das man mit Hilfe eines Glasrohrs hineinleitet, entzünden sich, eine blanke Silbermünze, die man auf das Gläschen legt, überzieht sich mit einem grauschwarzen Überzuge von Silberoxyd. Es empfiehlt sich bei diesen Versuchen, das Gläschen sofort nach eingetretener Reaktion mit einem großen Becherglase zu bedecken, um das lästige Umherfliegen der Manganperoxydflocken zu vermeiden.

Das Verhältnis des Ozons zum Sauerstoff. Für die Frage, wie sich das Ozon zum Sauerstoff verhält, ist zunächst von Bedeutung, daß bei der Rückbildung des Sauerstoffs aus Ozon sehr viel Wärme frei wird. Wärme ist eine Form der Energie, das Ozon ist also eine energiereichere Substanz als der Sauerstoff. Diese Energie wird dem Ozon bei seiner Bildung aus dem Sauerstoff unter dem Einfluß der elektrischen Entladung zugeführt, hierbei wird die elektrische Energie in chemische umgewandelt. Geht das Ozon wieder in Sauerstoff über, so wird dieselbe Energiemenge als Wärme abgegeben, die bei seiner Entstehung in Form von Elektrizität zugeführt werden mußte. Bei der Bildung des Ozons durch langsame Oxydation des Phosphors kann die erforderliche Energie nicht aus elektrischen Quellen stammen. Der Phosphor ist bedeutend reicher an chemischer Energie als sein Oxydationsprodukt, wie aus der großen Wärmemenge hervorgeht, die bei seiner Verbrennung frei wird. Bei der langsamen Oxydation, die ohne merkliche Temperaturerhöhung verläuft, geht ein Teil

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 Terpinol, 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 Kaliumjodid 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 Guajakharztlösung 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