

Walther A. Roth

Grundzüge der Chemie für Ingenieure



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Grundzüge der Chemie für Ingenieure

von

Walther A. Roth

o. Prof. an der Technischen Hochschule zu Braunschweig



Zweite, unveränderte Auflage

Mit 43 Abbildungen

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 1928

ISBN 978-3-663-00631-2 ISBN 978-3-663-02544-3 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-02544-3

Alle Rechte vorbehalten

Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1928

Vorwort zur ersten Auflage

Bei meinen seit 1920 an der Technischen Hochschule Braunschweig gehaltenen Vorlesungen „Grundzüge der Chemie für Ingenieure“ stellte es sich heraus, daß es kein modernes Lehrbuch gibt, das die für den jungen Ingenieur wichtigsten Tatsachen der anorganischen, technologischen und physikalischen Chemie, die zum Verständnis der Tatsachen nötigen Theorien und einige grundlegende statistischen Zahlen in knapper Form bringt. Es kamen daher von verschiedenen Seiten die Aufforderungen, im Anschluß an die Vorlesungen ein kurzes Lehrbuch zu schreiben. Als ich auch von Kollegen dazu ermutigt wurde, machte ich mich ans Werk.

Vielleicht ist für Ingenieure reichlich viel Material verarbeitet worden, das muß der Erfolg und die Kritik der Fachgenossen erweisen; indessen liest sich über ein Zuviel leichter hinweg, als man ein Zuwenig aus anderen Büchern zusammensucht. Vielleicht ist das Buch auch als Repetitorium für manchen Chemiker brauchbar; auch das muß die Erfahrung lehren. Vielleicht stört es manchen Leser, daß ich die Grundzüge der Thermodynamik und die Tatsachen, die zur Atomtheorie führen, vorweg behandelt habe. Aber ich habe im Kolleg mit dieser Stoffanordnung, welche die Fundamente der exakten Naturwissenschaften stark heraushebt, keinerlei Schwierigkeiten gehabt, da ja die meisten jungen Ingenieure auf der Schule schon etwas Chemie getrieben haben. In den folgenden Kapiteln setze ich dann weniger voraus und schlage dem Leser mit geringerer naturwissenschaftlicher Vorbildung vor, den ersten Abschnitt später vorzunehmen, wenn er sich an den Kapiteln über die ersten Grundstoffe wieder mehr in die Chemie und physikalische Chemie hineingefunden hat.

Die Mehrzahl der Abbildungen ist neu gezeichnet worden, wobei es mir mehr auf das Prinzip als auf konstruktive oder technische Einzelheiten ankam: es sollen keine Detailzeichnungen sein, sondern halbschematische Bilder, wie man sie in der Vorlesung schnell entwirft.

Von Anfang an ist auf Kurvenlesen (p , t -Diagramme u. dgl.) Wert gelegt worden, weil nur dann der mit Absicht ziemlich ausführliche Abschnitt Metallographie, der im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm gipfelt, verständlich wird.

Daß Eisen, Kohle, Wasser, Erdöl, Baustoffe ausführlich behandelt worden sind, bedarf keiner Erklärung, eher daß der Abschnitt Organische Chemie kurz ist; aber der junge Ingenieur braucht von den unendlich vielen organischen Stoffen im Grunde nur die Treib- und Schmiermittel zu kennen. Daß über den pädagogi-

schen Wert und die Riesenbedeutung der organischen Chemie und Technologie damit nichts gesagt ist, braucht nicht hervorgehoben zu werden. Daß historische, kulturhistorische und volkswirtschaftliche Bemerkungen den rein chemischen Text unterbrechen, wird der Brauchbarkeit des Buches hoffentlich keinen Abbruch tun; nach meiner ganzen Entwicklung stehe ich so fest in der alten humanistischen Tradition, daß ich es mir nicht versagen konnte, trotz rein praktischer Einstellung des Buches Fäden zur „anderen Klasse“ hinüberzuspinnen.

Für eine etwaige zweite Auflage wäre ich Benutzern dankbar für Hinweise auf Lücken, Fehler und Zuviel an Historischem und anderem Beiwerk.

Ein umfangreiches alphabetisches Register und viele Hinweise im Text, die die einzelnen Abschnitte miteinander verknüpfen, sollen das Buch praktisch brauchbar machen. Die Anfertigung des Registers hat mein Schüler, Herr Dr. H. Ginsberg-Lautawerk, freundlichst übernommen.

Allen, die mir mit Rat und Tat geholfen haben, aus einer Vorlesung ein Buch zu machen, namentlich den Herren Kollegen Biltz-Hannover, Birckenbach-Clausthal, Dir. Urbach-Berlin, Dr. Eilert-Braunschweig und Fräulein H. Wolff danke ich auch an dieser Stelle bestens.

Braunschweig, im September 1925.
Technische Hochschule.

Walther A. Roth.

Vorwort zur zweiten Auflage

Das Buch stellt in seiner ersten Fassung einen Versuch dar, die für den Ingenieur wichtigsten Tatsachen im Zusammenhang mit modernen Theorien, volkswirtschaftlichen und auch kulturhistorischen Daten zu bringen, unter Fortlassung von technisch Unwichtigem. Das Buch fand überall lobende Zustimmung. Ich wage es daher, das Buch als „Grundzüge der Chemie für Ingenieure“ in einer unveränderten Ausgabe zu bringen. Um es auch Lehrern und Schülern realer Lehranstalten leichter zugänglich zu machen, für die es, wie zahlreiche Kritiken betonen, nach Aufbau und Inhalt sich besonders gut eignet, ist der Preis erheblich verbilligt.

Braunschweig, im November 1927.
Technische Hochschule.

Walther A. Roth.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	III
Einleitung	1
Grundgesetze, Atomtheorie und Grundbegriffe	1
A. Die Grundgesetze	1
I. Das Gesetz von der Erhaltung der Masse	1
II. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie	2
IIa. Das Gesetz von der Konstanz der Wärmesummen	4
III. Das Gesetz von der beschränkten Verwandelbarkeit von Wärme in Arbeit	6
IIIa. Le Chatelier-Brauns Prinzip des kleinsten Zwanges	8
IV. Das Gesetz von der Konstanz der Proportionen	9
V. Das Gesetz von den multiplen Proportionen	9
VI. Das Gesetz von der Wiederkehr der gleichen Verbindungsgewichte	10
B. Die Atomtheorie	10
Reale Existenz der Atome und Molekeln	12
Größe der Atome	15
C. Atomgewichte	16
Atomgewichtstabelle	18
D. Einige Grundbegriffe	17
I. Chemie der Nichtmetalle	22
A. Sauerstoff, Wasserstoff und ihre Verbindungen	22
Luft. — Sauerstoff und Stickstoff	22
Wasser I.	28
Gase	30
Wasser II. Physikalische Eigenschaften	31
Zusammensetzung und Formel des Wassers	33
Molekular- und Atomgewicht und Anwendungen auf Luft	35
Gasgesetze und Anwendungen	36
Gas- und Dampfdichtebestimmung	37
Wasser III. Knallgas. — Katalysatoren	39
Wasserstoff. Technische Verwendung und Herstellung	42
Ozon. Allotropie	44
Wasserstoffsuperoxyd	45
Osmotische Methoden. Kryoskopie	47
B. Stickstoff und seine Verbindungen	50
Vorkommen. Eigenschaften. Technologie	50
Ammoniak	52
Salpetersäure und Stickoxyde	57

	Seite
Massenwirkungsgesetz. Temperatureinfluß	63
Technische Herstellung von Stickoxyden	64
Verbindungen des Stickstoffs mit Kohlenstoff	66
C. Die Halogene und ihre wichtigsten Verbindungen. Periodisches Gesetz der Elemente I	70
Chlorwasserstoff	72
Dissoziationstheorie	74
Chlor und seine Sauerstoffverbindungen	76
Brom und Jod	80
D. Kohlenstoff	81
Elementarer Kohlenstoff (Diamant und Graphit)	82
Amorphe Kohle; aktive Kohle, Holzkohle	86
Holz, Torf, Braun- und Steinkohle	87
Heizwert	89
Unterschied zwischen Stein- und Braunkohle	90
Wirtschaftliches über die deutschen Kohlen	91
Kohlendioxyd	93
Kohlenoxyd	97
Bildungswärme des Kohlenoxyds	98
Technische CO-haltige Brennstoffe	101
Kohlenwasserstoffe	103
Acetylen	105
Flammen und Brenner	107
E. Schwefel	109
Schwefeldioxyd	113
Schwefelsäure	115
Schwefelwasserstoff	122
Andere Verbindungen des Schwefels	123
Anhang: Selen	125
F. Phosphor	125
Superphosphatherstellung	128
Andere Verbindungen des Phosphors	130
G. Silicium	130
Zusammensetzung der Erde	131
Kieselsäure	132
Künstliche und natürliche Silikate	134
H. Fluor, Bor, Arsen	137
Fluor	137
Bor	138
Arsen	139
II. Chemie der Metalle	140
A. Einleitung	140
B. Eisen	142
Kurze Übersicht über die Entwicklung der Eisen- und Stahlherstellung	143
Eisenerze	145
Hüttenkoks	147
Hochofen	148
Erzeugnisse des Hochofens	152
a) Gichtgas	152
b) Hochofenschlacke	154
c) Roheisen	155

Inhaltsverzeichnis.

	VII Seite
Elektrischer Hochofen	158
Gußeisen	158
Darstellung des schmiedbaren Eisens	160
a) Herdfrischen	160
b) Puddelverfahren	161
c) Bessemervverfahren	162
d) Thomasverfahren	163
e) Siemens-Martinverfahren	164
f) Tiegelverfahren und Elektroöfen	167
Statistisches	169
C. Grundzüge der Metallographie	171
Thermische Analyse und mikroskopische Prüfung	171
Eisen-Kohlenstoff-Diagramm	179
Anhang: Eisenverbindungen	182
D. Kupfer	183
Kupferlegierungen	188
Kupferverbindungen	188
E. Blei	189
Bleiverbindungen	192
Bleiisotope; moderne Atomtheorie I.	193
F. Edelmetalle	195
I. Silber	197
II. Gold	199
III. Platin	200
IV. Quecksilber	202
G. Zink	204
Anhang: Cadmium	205
H. Zinn	205
I. Nickel und Kobalt	207
J. Weitere Metalle, die als Zusätze zum Eisen benutzt werden	209
Chrom	209
Molybdän, Uran	210
Vanadin	210
Mangan	210
K. Leichtmetalle	211
Aufbau der Elemente und ihrer Ionen	212
Moderne Atomtheorie II.	213
Periodisches System	214
L. Aluminium	216
Aluminiumverbindungen	222
Keramik	228
M. Calcium	225
Kalkbrennen	227
Verwendung des Kalks	229
Gips	230
Zement	231
N. Magnesium	234
O. Alkalisalze	236
Natriumsalze	238
Kaliumsalze	240

	Seite
III. Kolloidchemie und organische Chemie	241
Kolloide	241
Organische Chemie	245
Treibmittel	247
Petroleum	247
Kohlenwasserstoffe	248
Petroleum; Reinigung	251
Petroleum; Statisches	253
Alkohole	254
Schmieröle	255
Alphabetisches Register	257

Einleitung.

Grundgesetze, Atomtheorie und Grundbegriffe.

A. Die Grundgesetze.

Aus den unendlich vielen Einzelbeobachtungen auf dem Gebiet der Chemie und Physik hat man im Laufe der letzten Generationen einige allgemeine Folgerungen gezogen, die wir vor den chemischen Einzelheiten abhandeln wollen. Diese Folgerungen hat man als das Fundament des ganzen Geschehens in der Natur bezeichnet und als unbeschränkt gültige Grundgesetze angesehen. Es scheint aber, daß jedes Naturgesetz, wenn man zur Grenze geht, d. h. unendlich kleine Teile oder abnorm große Geschwindigkeiten von Massen betrachtet, gewissen Einschränkungen unterliegt. Da diese Einschränkungen indessen bei den folgenden Gesetzen keinerlei praktische Bedeutung haben, brauchen wir sie nur zu streifen.

Die aus Beobachtungen abgeleiteten (nicht a priori aufgestellten) Grundgesetze sind:

- I. Das Gesetz von der Erhaltung der Masse bei allen Umsetzungen.
- II. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie.
- III. Das Gesetz von der beschränkten Verwandelbarkeit von Wärme in Arbeit.

II. und III. scheinen rein physikalischer Natur zu sein, indessen ist eine scharfe Grenze zwischen Physik und Chemie nicht zu ziehen. Die folgenden drei rein chemischen Gesetze haben logisch zur Aufstellung der Atomtheorie geführt:

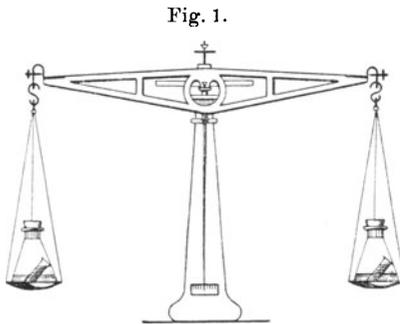
- IV. Das Gesetz der Konstanz der Proportionen.
- V. Das Gesetz von den multiplen Proportionen.
- VI. Das Gesetz von der Wiederkehr der gleichen Verbindungsgewichte.

I. Das Gesetz von der Erhaltung der Masse.

Seit durch Lavoisier die Wage das ständig benutzte Kontrollinstrument des Chemikers geworden ist, hat man mit immer verfeinerten Methoden untersucht, ob die chemischen Reaktionen von Gewichts-, also Massenveränderungen begleitet sind: man hat solche niemals nachweisen können. Bei Benutzung einer besonders empfindlichen analytischen Wage waren die Grenzen, innerhalb deren die Gewichtsschwankungen bei typischen chemischen Reaktionen lagen, schließlich 1 : 20 000 000,

bei Benutzung einer Drehwaage sogar nur 1 : 500 000 000. Die Konstanz aller Größen innerhalb unseres Sonnensystems ist ebenfalls ein scharfer, wenn auch indirekter Beweis für die Erhaltung der Masse auch bei den heftigsten chemischen Umsetzungen: denn die Protuberanzen der Sonne sind Begleiterscheinungen von Reaktionen, vielleicht Knallgasexplosionen, von einer Größenordnung, zu der uns auf der kühlen Erde jegliches Analogon fehlt. Trotzdem ändern sich die (von der Masse der Sonne abhängigen) Umlaufzeiten der Planeten nicht merklich.

Grober Demonstrationsversuch des Gesetzes. Auf die Schalen einer guten Demonstrationswaage werden zwei zugekorkte Erlenmeyerkolben gesetzt (Fig. 1), die mit einer Lösung beschickt sind, und in denen ein Reagenzglas mit einer zweiten Lösung steht: auf der einen Schale sind es konzentrierte Lösungen von gelbbraunem Eisenchlorid und gelblichem Blutlaugensalz, auf der anderen Schale verdünnte Lösungen von farblosem Bleinitrat und farblosem Jodkalium.



Demonstrationsversuch
des Gesetzes von der Erhaltung der Masse.

Man tariert genau aus und mischt die beiden ersten Lösungen durch vorsichtiges Kippen und Drehen. Als Zeichen, daß eine chemische Reaktion eintritt, erscheint eine Farbänderung und eine Änderung des Aggregatzustandes: die gelben Lösungen verwandeln sich in eine tiefblaue Paste. Die Waage steht

trotz dieser Reaktion ein. Alsdann bringt man in der gleichen Weise die Lösungen auf der anderen Schale zur Umsetzung: es entsteht ein goldgelber Niederschlag, die Waage steht nach wie vor ein.

Einschränkung des Gesetzes. Nach der Relativitätstheorie ist die Masse eines Körpers abhängig von der Geschwindigkeit seiner Bewegung. Das hat aber praktisch keine Bedeutung, solange die Bewegung nicht von der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit ist; alsdann unterscheidet der Physiker und Radiochemiker zwischen „Ruhemasse“ und „bewegter Masse“. Ferner muß eine Masse, die Energie abgibt, auch an Masse verlieren. Ist E die abgegebene Energie, c die Lichtgeschwindigkeit, so ist der Masseverlust $\Delta m = E/c^2$. Auch diese Einschränkung des Gesetzes bleibt für die praktischen Energieumsätze vollkommen bedeutungslos.

II. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie.

(„Erster Hauptsatz“.)

Es ist eine durch die Enttäuschungen zahlreicher Erfinder erhärtete Tatsache, daß es keinerlei Vorrichtung gibt, die ohne Energiezufuhr Arbeit leistet, mit anderen Worten: ein perpetuum mobile ist nicht herzustellen¹⁾.

¹⁾ Bereits im Jahre 1775 lehnte es die Pariser Akademie ab, solche Projekte nachzuprüfen. Daß jetzt in der Zeit der wirtschaftlichen Not und des widernatürlichen Kohlenmangels, wo die Erzeugung billiger Energie eine

Man würde eine solche Maschine zum Unterschied von der im folgenden Absatz besprochenen ein „perpetuum mobile erster Art“ nennen. Hingegen kann man erfahrungsgemäß eine Energieform in eine andere umwandeln. Als Energieformen kennen wir: mechanische Arbeit, Heben eines Gewichtes (praktische Einheit: Kilogramm, kgm, und dessen Vielfaches, Pferdestärke, PS), Volumänderungen einer Gasmasse unter Überwindung von Gegendruck (Einheit: Literatmosphäre), elektrische Arbeit (Einheiten: Volt-Amperesekunde oder Wattsekunde oder Joule und deren Vielfache), Wärme (Einheit: Grammkalorie, cal, oder Kilogrammkalorie, kcal), chemische Energie und das Aussenden oder Absorbieren von Lichtmengen.

Energie kann also nicht neu erzeugt werden, sie kann ebensowenig verschwinden, wohl aber kann sie ihre Erscheinungsform ändern, aber nur in der Weise, daß für eine gewisse Menge der einen Energieform eine ganz bestimmte Menge einer anderen entsteht (Äquivalenzgesetz). Die Naturwissenschaften behandeln also nur die Veränderungen von Masse und Energie („Kraft und Stoff“), über deren Entstehung kann man nichts durch Beobachtungen Begründetes aussagen.

Auffallend ist, daß man die Wärme, über deren Natur man sich lange falsche Vorstellungen gemacht hatte, erst sehr spät in das Prinzip von der Erhaltung der Energie einbezogen hat, nämlich erst in den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts.

Zuerst sprach der Heilbronner Arzt Julius Robert Mayer 1842, von komplizierten biologischen Erscheinungen und von naturphilosophischen Betrachtungen ausgehend, unter ausdrücklicher Einbeziehung der Wärme das Prinzip aus: nil fit de nihilo, nil fit ad nihilum. (Nichts kann aus Nichts entstehen, Nichts kann in Nichts vergehen.) Mayer berechnete zuerst aus vorliegenden physikalischen Daten, wieviel Kalorien einem Kilogramm entsprechen. Er ist als der Entdecker des Energiegesetzes anzusehen.

Etwa gleichzeitig, aber unabhängig von ihm, kam auf rein experimentellem Wege der Manchester Bierbrauer James Prescott Joule auf das Gesetz und bestätigte es von 1843 ab durch vorzüglich angelegte und genau durchgeführte Versuche, die sich über das gesamte Gebiet der Physik erstreckten. Nach ihm heißt mit Recht die elektrische Arbeitseinheit ein Joule.

Ebenfalls unabhängig von Mayer zeigte der junge Potsdamer Arzt Hermann Helmholtz 1847, wie erst durch die Annahme der Unzerstörbarkeit der Energie und des Äquivalenzgesetzes die gesamte Physik in ein System zu bringen ist und ein geschlossenes Bild ergibt. — So haben drei typische Outsider das sichere Fundament der

Lebensfrage ist, immer wieder Lösungen des Problems auftauchen und zahlungsfreudige Gläubige finden, ist ein Zeichen dafür, wie wenig tief auch jetzt noch naturwissenschaftliche Erkenntnis gedungen ist.

Physik und Chemie gelegt, das man meist kurz den „ersten Hauptsatz“ nennt¹⁾. Die wichtigsten Äquivalenzzahlen sind:

Einem Kilogramm entsprechen **2,342 cal**, 1 cal ist **4,184 Wattsekunden** oder Joule äquivalent, die Arbeit einer Literatmosphäre entspricht **24,20 cal**.

Um zu verstehen, daß die bei chemischen Reaktionen frei werdende Energie als Wärme, aber auch als Elektrizität auftreten kann, diene folgendes Gedankenexperiment, das sich wegen seiner geringen Energieumsätze zur Demonstration weniger eignet. Taucht ein Zinkzylinder in verdünnte Schwefelsäure, so tritt die Reaktion ein: Zink + Schwefelsäure = Zinksulfat + Wasserstoff, hierbei wird eine erhebliche Menge Wärme entwickelt. Lötet man an den Zinkzylinder einen Kupferdraht, an den ein Kupferblech befestigt ist, und taucht man das Kupferblech ebenfalls in die Schwefelsäure ein, so bleibt die Reaktion und die begleitende Wärmeentwicklung unverändert, nur scheidet sich der Wasserstoff nicht mehr am Zink, sondern am Kupfer ab. — Schneidet man jetzt den Kupferdraht durch und verbindet seine Enden mit einem Voltmeter von hohem Widerstand oder mit der Primärwicklung eines kleinen Induktoriums, an dessen sekundäre Klemmen ein Telephon geschaltet ist, oder mit zwei Platinblechen, die in eine Jodwasserstofflösung tauchen, so bemerkt man in der Schwefelsäure kaum mehr Wärmeentwicklung, dafür treten jetzt elektrische Wirkungen auf: das Voltmeter schlägt aus, das Telephon ertönt, oder an dem einen Platinblech tritt infolge von Jodausscheidung eine Braunfärbung auf. Die elektrischen Wirkungen sind also an die Stelle der Wärmetönung getreten. — Die Einschränkung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie folgt aus der unter I. erwähnten Einschränkung des Gesetzes von der Konstanz der Masse und ist praktisch vollkommen bedeutungslos.

IIa. Das Gesetz von der Konstanz der Wärmesummen.

Die für den Chemiker wichtigste Folgerung aus dem Gesetz von der Erhaltung der Energie wurde 1840 von dem deutschrussischen Thermochemiker Hess gefunden, also ehe das Gesetz selbst in seiner umfassenden Form erkannt und ausgesprochen war. Das Hesssche Gesetz kann man folgendermaßen formulieren: Läßt man eine von einer Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption (allgemein ausgedrückt „Wärmetönung“) begleitete chemische Reaktion sich in Etappen abspielen, so ist die Summe der einzelnen Wärmetönungen $\sum q$ ebenso groß wie die Wärmetönung Q , die man erhält, wenn die Reaktion auf einmal vollständig verläuft. $\sum q = Q$. Das heißt: Die Wärmetönung ist von der Art der Durchführung der Reaktion unabhängig, ebenso wie die Gesamtleistung beim Heben einer Last von dem von der Last beschriebenen Wege unabhängig ist.

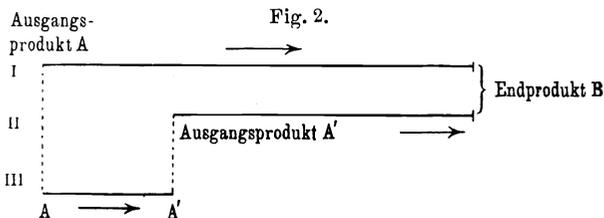
Das Gesetz ist darum so wichtig, weil es erlaubt, Wärmetönungen rechnerisch abzuleiten, die sich einer direkten Bestimmung entziehen; das ist von Bedeutung, denn das Vorzeichen und die Größe der Wärmetönung bestimmen den Verlauf jeder Reaktion.

¹⁾ Näheres findet man in den vortrefflichen „Vorträgen und Reden“ von Helmholtz und in Machs interessantem Buche: „Die Prinzipien der Wärmelehre“.

Beispiel: Das Gas Acetylen kann man mit Sauerstoff zu Kohlensäure und flüssigem Wasser verbrennen (Wärmetönung Q); man kann aber auch zuerst das Gas durch einen elektrischen Funken in Ruß und Wasserstoff zerlegen (Wärmetönung q_1) und dann die Zersetzungsprodukte einzeln verbrennen (Wärmetönungen q_2 und q_3). Dann muß die Gleichung gelten: $q_1 + q_2 + q_3 = Q$.

Sorgfältige Messungen des amerikanischen Forschers Mixer bestätigen das innerhalb der auf einige Promille zu schätzenden Versuchsfehler: Q wurde für 26,02 g Acetylen (1 Grammolekül, s. später) zu 311,5 kcal gefunden, die Wärme der Zersetzung, bei der 24 g Ruß (2 Grammatome Kohlenstoff) und 2,02 g Wasserstoff (1 Grammolekül) entstanden, war 53,9 kcal; bei der Verbrennung von 24 g Ruß zu Kohlensäure resultierten 189,5 kcal, bei der Verbrennung von 2,02 g Wasserstoff zu flüssigem Wasser 67,5 kcal. $q_1 + q_2 + q_3 = 310,9$ kcal, also nur um 1,9 Prom. von Q verschieden. Bei der direkten und der etappenweisen Verbrennung waren Ausgangs- und Endprodukte die gleichen: a) Acetylen + Sauerstoff, b) Kohlensäure und flüssiges Wasser; also müssen nach dem ersten Hauptsatz auch die Wärmemengen die gleichen sein. Denn wäre z. B. die bei der direkten Verbrennung entwickelte Wärme außerhalb der Versuchsfehler größer, so könnte man sich (theoretisch) eine Vorrichtung konstruieren, in der man große Mengen Acetylen verbrennt und die Kalorien Q aufspeichert; durch schrittweisen Wiederaufbau würde man dann in einer zweiten Vorrichtung unter Aufwendung von $q_3 + q_2 + q_1$ kcal die ursprüngliche Menge Acetylen wiedergewinnen. Die Differenz $Q - (q_1 + q_2 + q_3)$ hätte man glatt gewonnen und ein perpetuum mobile hergestellt, was erfahrungsgemäß nicht möglich ist. Also muß $Q = q_1 + q_2 + q_3$ sein.

Für den Ingenieur ist es z. B. wichtig, die Wärmetönung der Reaktion: Kohle + Sauerstoff \rightarrow Kohlenoxyd zu kennen, die direkt nicht zu messen ist. Man kann aber leicht bestimmen, wieviel Wärme bei



der Verbrennung von Kohle einerseits, von Kohlenoxyd andererseits zu Kohlensäure frei wird. Die Differenz muß gleich der Bildungswärme des Kohlenoxyds sein, wie aus obigem Schema (Fig. 2) hervorgeht:

Die Länge I stelle die Wärmetönung der umfassendsten Reaktion (Kohle + Sauerstoff = Kohlensäure) dar, die kleinere Länge II die

Wärmetönung einer Teilreaktion (Kohlenoxyd + Sauerstoff = Kohlensäure).

Dann ist $I - II = III$ die Wärmetönung, die der Umwandlung der beiden Ausgangsprodukte ineinander (Kohle \rightarrow Kohlenoxyd) entspricht. Zahlen s. S. 98 und 99 bei „Kohlenstoff“.

III. Das Gesetz von der beschränkten Verwandelbarkeit von Wärme in Arbeit. („Zweiter Hauptsatz“.)

Der erste Hauptsatz, das Gesetz von der Erhaltung der Energie, ist vielfach überschätzt worden. Es kann ebensowenig angeben, ob ein Vorgang möglich ist, oder nach welcher Richtung sich ein Gleichgewicht verschiebt, wie der Satz von der Erhaltung der Masse vorherzusagen erlaubt, ob eine chemische Reaktion eintreten wird oder nicht. Beide registrieren nur, kontrollieren Einnahme und Ausgabe, Gewinn und Verlust, bestimmen aber nichts. Man hat darum den ersten Hauptsatz in scherzhafter Prägnanz die „thermodynamische Oberrechnungskammer“ genannt.

Folgende Vorrichtung wäre mit dem ersten Hauptsatz vollkommen verträglich: Man baue eine periodisch laufende Schiffsmaschine, welche bei jedem Umlauf 20 m³ Wasser, die das Schiff umgeben, um 5° C abkühlt, also der Umgebung 100 000 kcal entzieht, davon 75 Proz. aufspeichert, 25 Proz. zur Fortbewegung benutzt, um beim nächsten Umlauf das gleiche Manöver an einer anderen, noch nicht abgekühlten Stelle des Meeres zu wiederholen. Der Effekt wäre kostenloser Transport des Schiffes nebst Frachtinhalt über den Ozean und Aufspeicherung einer Riesenmenge Energie. Der erste Hauptsatz verlangt nur, daß keine Energie umkommt, Einnahme und Ausgabe — auf gleiche Einheit umgerechnet — sich decken. Da der Wärmeinhalt der Wassermassen der Erde praktisch unerschöpflich ist, wäre die soeben beschriebene Maschine eine Art perpetuum mobile, zum Unterschied von der sub II beschriebenen Vorrichtung ein „perpetuum mobile zweiter Art“ genannt. Leider ist es bisher trotz aller Versuche nie gelungen, eine solche Vorrichtung zu bauen, und man hat wieder den Schluß gezogen, daß der Konstruktion ein allgemeines Naturgesetz im Wege steht, das man folgendermaßen formulieren kann: Wohl kann man Arbeit restlos (z. B. durch eine Bremsvorrichtung) in Wärme verwandeln, aber es ist nicht möglich, ohne andere Vorgänge (die nur unter Energieaufwand wieder rückgängig zu machen wären) der Umgebung beliebig Wärme zu entziehen und diese in Arbeit zu verwandeln.

Beispiel: Einen Kolben mit verflüssigtem Ammoniak taucht man in ein Wasserreservoir, einen luftleeren Kolben in ein zweites von gleicher Temperatur. Stellt man zwischen beiden Kolben Verbindung her, so kühlt sich infolge der Verdampfung des Ammoniaks das erste Reservoir stark ab (Ammoniak-Eismaschine), das zweite Reservoir erwärmt sich, man hat also eine „thermische Entmischung“ des Wassers

herbeigeführt, aber der Ammoniakdruck in beiden Kolben hat sich ausgeglichen, der ursprüngliche Zustand der Druckverschiedenheit wäre nur durch Energiezufuhr wieder herzustellen.

Thermische Erwägungen, über die man Näheres in Physikbüchern oder z. B. in Nernsts Theoretischer Chemie findet, haben folgendes ergeben: Hat man bei der absoluten Temperatur $T^1)$ eine Wärmemenge Q und erniedrigt die Temperatur um dT , so kann man mit der Vorrichtung im besten Falle die Arbeit leisten:

$$dA = Q \frac{dT}{T}.$$

Dieses Gesetz ist merkwürdigerweise vor dem viel einfacheren Gesetz von der Erhaltung der Energie aufgefunden: 1842 von dem französischen Pionieroffizier Carnot; es heißt nach ihm und dem Bonner Physiker Clausius, der es in prägnante Form brachte und weitgehende Schlüsse zog, das Carnot-Clausiusche Prinzip.

Man kann das Gesetz allgemeiner fassen und folgendermaßen ausdrücken: Von selbst verlaufende Vorgänge sind nur dadurch rückgängig zu machen, daß man andere Prozesse mit ihnen koppelt, zu deren Redressierung man Energie verbraucht. Solche von selbst verlaufende Vorgänge sind Ausgleich von Temperatur und von Konzentrationsdifferenzen in einem Medium. Ebensowenig wie man Wasser von 15° in solches von 5 und 25° ohne weiteres entmischen kann (s. v. S.), kann man ein Gasgemisch, z. B. Luft oder eine Lösung ohne weiteres entmischen.

Der Wiener Physiker Boltzmann hat dafür eine hübsche kinetische Erklärung gegeben. Wärme bedeutet gänzlich ungeordnete, mit steigender Temperatur immer heftiger werdende Bewegung der kleinsten Teilchen; Arbeit kann nur durch geordnete Bewegung geleistet werden. Gelänge es, die Individuen eines Mückenschwarmes so zu dressieren, daß sie, statt wild durcheinanderzuschwirren, sich in Reih und Glied nach einer Richtung bewegen, so könnte ihre praktisch nutzlose „Wimmelbewegung“ nutzbare Arbeit verrichten. Das ist aber unmöglich. Ähnlich steht es mit der durch die ungeordnete Bewegung der kleinsten Teilchen hervorgerufenen Diffusion in Gasen oder in Lösungen. Wir wollen von einer mechanischen Analogie ausgehen: Ein Kasten sei locker mit schwarzen Kugeln, ein zweiter mit weißen gefüllt; man setze sie aufeinander und schüttle sie längere Zeit durch, so daß sich der Inhalt vermischt; dann ist die Wahrscheinlichkeit unendlich klein, daß sich beim Schütteln in einem Augenblick in einem Kasten nur weiße, im anderen nur schwarze Kugeln befinden. Ebenso unwahrscheinlich ist die Entmischung eines Gasgemisches, so daß sich z. B. in einem Teil einer Luftmasse nur Sauerstoff, im anderen nur Stickstoff befindet. Bei bewegten Teilchen ist eben der ungeordneteste Zustand der wahrscheinlichste.

Eine (rein theoretische) Einschränkung des Gesetzes werden wir bei der Brownschen Molekularbewegung behandeln müssen (S. 14).

¹⁾ Die absolute Temperaturskala hat als Nullpunkt bekanntlich -273°C (vgl. S. 36); absolute Temperatur $T = t^\circ \text{C} + 273$.

IIIa. Praktische Folgerung aus dem ersten und zweiten Hauptsatz.

Sinnfälliger und praktisch handlicher ist folgende Konsequenz aus den beiden Hauptsätzen, die man das „Le Chatelier-Braunshes Prinzip des kleinsten Zwanges“ nennt, auf deren mathematische Ableitung hier verzichtet werden kann.

Es liegt ein Gasgemisch vor, dessen einzelne Komponenten chemisch miteinander reagieren, aber so, daß die Reaktion unvollständig ist, so daß alle Komponenten, z. B. eine Verbindung und deren Bausteine, nebeneinander vorhanden sind („chemisches Gleichgewicht in einem beweglichen System“). Jede chemische Umsetzung in dem System sei von einer Wärmetönung und einer Volumänderung begleitet. Wie wird sich das Gleichgewicht verschieben, wenn man den Druck oder die Temperatur verändert? Die beiden Hauptsätze verlangen, daß jede Veränderung der äußeren Bedingungen Druck und Temperatur das Gleichgewicht so verschiebt, daß der äußere Zwang gemildert wird: bei Erhöhung des Drucks reagiert das System so, daß das Volumen geringer wird, bei Erniedrigung des Druckes geht die Reaktion in der Richtung, daß sich das Volumen vermehrt. Erhöht man die Temperatur, so reagiert das System so, daß eine Abkühlung eintritt, erniedrigt man die Temperatur, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach der Richtung, daß Wärme entwickelt wird: stets also paßt sich das bewegliche System den veränderten Bedingungen an¹⁾. Ist die Wärmetönung Null, so ist das Gleichgewicht von der Temperatur unabhängig, ist die Volumänderung Null, so ist der Druck ohne Einfluß.

Technische Anwendungen chemischer Art werden wir z. B. bei der Herstellung von Ammoniak (S. 56) und von Stickoxyd (S. 61) begegnen. Einfache physikalische Konsequenzen sind z. B. folgende: da jede Verdampfung Wärme verbraucht, steigen die Sättigungsdrucke sämtlicher Stoffe mit steigender Temperatur; da — von verschwindenden Ausnahmen abgesehen — der feste Aggregatzustand ein größeres spezifisches Gewicht, ein kleineres Volumen besitzt als der flüssige, steigt der Schmelzpunkt mit steigendem Druck. Die wichtigste und bekannteste Ausnahme ist das Wasser, wo das Volumen des Eises größer ist als das der entsprechenden Wassermenge (S. 31): also sinkt der Schmelzpunkt des Eises mit steigendem Druck.

¹⁾ Das gleiche tut unwillkürlich oder zwangsläufig der menschliche Körper, dessen Volumen und Oberflächentemperatur ja auch in gewissen Grenzen variabel ist: in einem überfüllten Raum (bei vergrößertem Druck) macht man sich unwillkürlich „dünn“, bei erhöhter Außentemperatur sezernieren zwangsläufig die Schweißdrüsen Feuchtigkeit, deren Verdunstung die Temperatur erniedrigt.

IV. Das Gesetz von der Konstanz der Proportionen.

Analysiert man eine ganz reine chemische Verbindung, so ist ihre chemische Zusammensetzung stets die gleiche. Man hat Kochsalz (Natriumchlorid) aus allen fünf Erdteilen und der Antarktis und aus den verschiedensten geologischen Epochen und Meerestiefen untersucht und stets das gleiche Verhältnis zwischen Natrium und Chlor gefunden. Der belgische Chemiker Stas, der seinerzeit die genauesten Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt hat, stellte die Verbindung von Chlor und Silber auf drei verschiedenen Wegen dar und fand folgendes:

- a) Silber im Chlorstrom verbrannt: 100 Silber geben 132,842 Silberchlorid.
- b) Silber in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure gefällt, eingedampft, der Rückstand gewogen: 100 Silber geben 132,847 Silberchlorid.
- c) Silber in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniumchlorid (Salmiak) gefällt, eingedampft, gegläht und gewogen: 100 Silber geben 132,842 Silberchlorid. Der durchschnittliche Fehler beträgt nur 7 : 400 000.

Da Stas' Silber nicht ganz rein war, ist das jetzt als richtig angenommene Verhältnis 100 : 132,868, was an der Tatsache der Konstanz bei gleichem Ausgangsprodukt nichts ändert.

Als nicht unwichtiges Kuriosum sei erwähnt, daß die Gültigkeit des Gesetzes nicht auf irdische Stoffe beschränkt ist: man hat aus Meteoriten reine Eisen-, Kobalt- und Nickelsalze hergestellt; sie haben genau die gleiche Zusammensetzung wie die irdischen.

Die Einschränkung des Gesetzes wird bei den modernen Anschauungen über den Aufbau der Atome besprochen (S. 194).

V. Das Gesetz von den multiplen Proportionen.

1808 untersuchte der englische Naturforscher Dalton die Zusammensetzung der verschiedenen Stickoxyde und leitete aus seinen Ergebnissen das wichtige Gesetz ab: Wenn zwei Elemente *A* und *B* zu mehr als einer Verbindung zusammentreten, verhalten sich die Mengen von *B*, die sich mit der gleichen Menge von *A* verbinden, wie einfache ganze Zahlen. So kommen auf 16 Tle. Sauerstoff (eine willkürliche, aber praktische Einheit) im Stickoxyd, etwas abgerundet, 14 Tle. Stickstoff, im Lachgas oder Stickoxydul $28 = 2 \times 14$ Tle., im braunen Stickstoffdioxyd $7 = \frac{1}{2} \times 14$ Tle., im Salpetersäureanhydrid $5,6 = \frac{2}{3} \times 14$ Tle. Stickstoff.

Sind die Verbindungen sehr kompliziert, wie viele aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff aufgebaute organische Stoffe, so ist der Ausdruck „einfache ganze Zahlen“ etwas cum grano salis zu verstehen. Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus der modernen Atom- und Isotopentheorie (vgl. S. 194).

VI. Das Gesetz von der Wiederkehr der gleichen Verbindungsgewichte.

Die Zusammensetzung von Verbindungen zweier Elemente oder Grundstoffe *A* und *B* ist durch das Gesetz der multiplen Proportionen geregelt; verbindet sich nun aber sowohl *A* wie *B* mit einem dritten Element *C*, so bleibt die Frage offen, wie sich die Mengen von *C* verhalten, die sich einerseits mit einer bestimmten Menge von *A*, andererseits mit der dieser Menge *A* koordinierten Menge *B* vereinigen. Auf rein experimenteller Grundlage fand der Freiburger Chemiker Jeremias Benjamin Richter vor Dalton, daß beide Mengen von *C* gleich oder nach Multiplen gestaffelt sind, eine ohne die Atomtheorie durchaus nicht selbstverständliche Tatsache.

Das Richtersche Gesetz möge an der Hand moderner Versuchsergebnisse dargelegt werden. Wir gehen aus von den Stickoxyden, in denen auf 16 Tle. Sauerstoff 14,007 bis 14,010 Tle. Stickstoff und deren Multipla gefunden sind. Im Wasser sind mit 16 Tln. Sauerstoff 2,0152 Tle. Wasserstoff verbunden, im zersetzlichen Wasserstoffsperoxyd 1,008, d. h. die Hälfte der eben genannten Zahl. Der kleinste gemeinsame Faktor auf 16 Tle. Sauerstoff ist also 1,0076 bis 1,008 Wasserstoff. Analysiert man nun Ammoniak, die haltbarste und bekannteste Stickstoff-Wasserstoffverbindung, so findet man auf 14,007 Tle. Stickstoff 3,023 oder $3 \times 1,0077$ Tle. Wasserstoff, im Hydrazin auf 14,008 Tle. Stickstoff 2,015 oder $2 \times 1,0075$ Tle. Wasserstoff: kurz die gleichen Verbindungsgewichte kehren immer wieder. Würde man als vierten Grundstoff das Chlor hinzunehmen, so fände man als kleinsten gemeinsamen Faktor für 16 Tle. Sauerstoff, 1,008 Tle. Wasserstoff oder 14,008 Tle. Stickstoff 35,46 Tle. Chlor, ganz gleich, ob man von der Salzsäure (Chlor-Wasserstoff) oder dem Salmiak (Stickstoff-Wasserstoff-Chlor) oder dem Nitrosylchlorid ausgeht, das nach einfacher direkter Analyse — das Chlor wurde beim Überleiten des gewogenen Dampfes durch erhitztes feinverteiltes Silber aufgenommen, der Sauerstoff durch erhitztes Kupferpulver, der Stickstoff durch erhitztes geraspelttes Calcium! — aus 16 Tln. Sauerstoff, 14,007 Tln. Stickstoff und 35,46 Tln. Chlor besteht.

B. Die Atomtheorie.

Offenbar besteht zwischen den zuletzt behandelten drei chemischen Gesetzen (Erfahrungstatsachen!) ein innerer Zusammenhang. Diesen auf die einfachste Formel zu bringen und dadurch die wichtigsten Tatsachen der Chemie zu „erklären“, gelang in den ersten Jahren des 19. Jahrhunderts dem Entdecker des Gesetzes der multiplen Proportionen, John Dalton, indem er die alte Atomtheorie der griechischen Philosophen, die um 400 v. Chr. rein auf Grund von Spekulationen aufgestellt war, wieder aufnahm und auf Grund von Tatsachen neu

belebte und vertieft. Nach der Atomtheorie ist jeder Stoff weder mechanisch noch chemisch unendlich teilbar, sondern aus distinkten kleinsten Teilchen zusammengesetzt, die jeder weiteren Teilung widerstehen. Diese kleinsten Bausteine jeder Art Materie sind die Atome (*ἄτομος* von *ἀ* = „un“ und *τέμνειν* = temnein = schneiden). Bei den chemisch unzerlegbaren Grundstoffen sind es Atome gleicher Art, bei zusammengesetzten Stoffen, Verbindungen, sind es Atome von verschiedener Art, die sich, durch chemische Anziehungskräfte fest zusammengehalten, zusammenlagern. Der kleinste Atomkomplex, bei dem jede mechanische Teilung von Grundstoffen oder Verbindungen haltmacht, heißt ein Molekül oder Molekel (*molecula* = kleine Masse, Diminutiv von *moles*, die Masse). Es gibt einzelne Fälle (gewisse Gase und Metalldämpfe), bei denen Atom und Molekel identisch sind, wo man also bei rein mechanischer Teilung zu Atomen kommen würde, meist aber besteht auch eine Molekel eines Grundstoffes (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor) aus mehreren gleichartigen Atomen, während die Molekel einer Verbindung stets aus Atomen verschiedener Art aufgebaut ist.

Nimmt man an, daß alle Atome der gleichen Art das gleiche Gewicht haben — daß diese Annahme wahrscheinlich nicht streng zutrifft, praktisch aber den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, wird S. 12 auseinandergesetzt —, so folgen die drei Grundgesetze der Chemie sofort als Selbstverständlichkeit. Eine Verbindung muß dann stets die gleiche procentische Zusammensetzung haben (IV); bilden zwei Arten von Atomen mehrere Verbindungen, so können sich mit *a* Atomen von *A* immer nur *b*, *2b*, *3b* usw. Atome von *B* zusammenlagern, wo *a* und *b* einfache ganze Zahlen sind (V); verbindet sich *C* sowohl mit *A* wie mit *B*, so müssen die zusammentretenden Teilchen immer im gleichen oder multiplen Verhältnis der relativen Gewichte eines Atoms stehen, es treten also, wenn man ein Atomgewicht als willkürlichen Ausgangspunkt festsetzt, immer wieder die gleichen „Verbindungsgewichte“ oder deren Multipla auf (VI).

Die Chemie erforscht die quantitative Zusammensetzung der chemisch einheitlichen Stoffe und deren Gemische, ihre Bildungsweisen, Eigenschaften und praktische Verwendbarkeit, sie erforscht, wie die Eigenschaften der Stoffe mit dem Aufbau, der Lagerung der Atome in den Molekeln zusammenhängen, welche physikalischen Erscheinungen beim Sichvereinen oder Trennen der Atome auftreten, wie dieses Wechselspiel der Atome durch Änderungen der physikalischen Bedingungen (Druck, Temperatur, elektrische Kräfte, Belichtung) beeinflusst wird. Bei all dem ist die Atomtheorie der sichere Führer, der Ariadnefaden in dem Labyrinth der unendlich vielen Einzeltatsachen. Das um 1800 gelegte Fundament reichte aus, um das riesenhaft erweiterte Gebäude der modernen Chemie zu tragen, gegen das die Chemie zur Zeit Daltons winzig war. Etwas erweitert wurde das Fundament, als van 't Hoff 1877 nicht nur die verschiedenartige Nebeneinander-

lagerung mehrerer Atome zu einer Molekel in der Ebene in Betracht zog, sondern den Raum hinzunahm und so aus der gleichen Anzahl von Atomen mehrere Arten von Molekeln (in Gedanken oder im Modell) aufbauen lehrte. Auch hier war wie bei Dalton das Experiment vorausgegangen: man hatte Unterschiede zwischen ganz analogen chemischen Verbindungen aufgefunden, die durch die alte Atomtheorie nicht erklärt werden konnten. Das durch die Hinzunahme des Raumes erweiterte Fundament konnte den Anbau des neuen Wissenszweiges „Stereochemie“ tragen.

Auf indirektem Wege konnte, wie gleich gezeigt wird, die reale Existenz der Molekeln und Atome bewiesen werden, und so schien die alte klassische Atomtheorie fest fundiert zu sein als ein monumentum aere perennius: da brachten kurz vor der Jahrhundertwende die Ergebnisse der radioaktiven Forschungen und ihre immer umfassenderen, noch nicht abgeschlossenen Auswertungen schwere Erschütterungen, so daß das alte Fundament bedenkliche Risse bekam, und das Gebäude der Chemie ins Schwanken zu geraten drohte. Indessen kann man heute noch mit ruhigem Gewissen behaupten, daß für die praktischen Anwendungen der Chemie, wie sie hier behandelt werden sollen, die alte klassische Theorie ausreicht, die komplizierteren modernen Anschauungen noch keine wesentliche Bedeutung erlangt haben. Rein theoretisch zu bewerten ist folgender Einwurf gegen die alte Theorie: Es ist nicht wahrscheinlich, daß wirklich alle Atome der gleichen Art von genau gleicher Größe, gleichem Gewicht sind, genau die gleiche Geschwindigkeit in ihren Wirbeltänzen haben. Das ist ohne Bedeutung. Wir werden sehen, daß in einem Kubikzentimeter Gas 2 bis 3×10^{19} einzelne Moleküle vorhanden sind. Bei jeder Messung hat man es also mit einer solchen Riesenzahl von Individuen zu tun, daß sich die Unterschiede der einzelnen Individuen, wie sie z. B. durch Maxwells Verteilungsgesetz beschrieben sind, vollkommen ausgleichen. Nur wenn man es mit extrem kleinen Mengen zu tun hat, wie bei manchen radioaktiven Messungen, wird man Schwankungen um einen Mittelwert beobachten können, die um so größer sein müssen, je kleiner die Anzahl der Einzelindividuen ist, die man unter Beobachtung hat. Das hat man in der Tat gefunden.

Indirekter Beweis für die reale Existenz der Moleküle und Atome. Nach der Atomtheorie ist die Materie diskontinuierlich aufgebaut; stünde man nicht auf dem Boden der Atomtheorie, so hätte man keinen Grund, Diskontinuitäten anzunehmen, sondern würde zu einem kontinuierlichen Aufbau geführt werden ¹⁾. Jede Beobachtung, die einzig und allein durch den diskontinuierlichen Aufbau

¹⁾ Das prägnanteste Beispiel für einen kontinuierlichen und einen diskontinuierlichen Aufbau eines Stoffes ist Asphalt und Kopfsteinpflaster. Letzteres würde, unendlich verkleinert, dem von der Atomtheorie geforderten Aufbau der Materie entsprechen, wo die einzelnen Steine die Molekeln wären.

der Materie zu erklären ist, wäre also ein indirektes Argument für die Atomtheorie. Würde man mehrere solche, voneinander unabhängige Argumente finden, so würde man an der realen Existenz der Atome und Molekeln nicht mehr zweifeln können. Dem ist nun in der Tat so, und man ist sogar auf den verschiedensten Wegen durch logische Schlüsse und zahlenmäßige Messungen zu den gleichen Zahlen für die Größe der uns unsichtbar bleibenden Atome und Molekeln gekommen, so daß man mit den Atomen und Molekeln nicht nur wie mit Realitäten, sondern wie mit nach Maß und Zahl vollkommen bekannten und vertrauten Größen rechnet.

A. Der einfachste und sinnfälligste Beweis für die Diskontinuität der Materie ist die „Brownsche Molekularbewegung“. Suspensiert man ganz feine Öltröpfchen oder Staubteilchen in einem gasförmigen oder flüssigen Medium (Fetttröpfchen im Zellsaft der Pflanzen; feinstverriebene Aquarellfarben in Wasser; Rauch- oder Nebelteilchen in einem Gas), so könnte man von vornherein annehmen, daß diese Teilchen in Ruhe bleiben, wenn sich alle Temperatur- und Konzentrationsunterschiede ausgeglichen haben. Dem ist aber nicht so, wenn es sich um hinreichend kleine, nur unter dem Mikroskop sichtbare Teilchen handelt. Selbst bei 4°C, wo sich die Dichte des Wassers mit der Temperatur kaum ändert, also Wärmeströmungen nicht auftreten, sieht man unter dem Mikroskop die kleinsten Zinnoberteilchen in einem Tuschetropfen noch Stunden nach dem Anreiben hin und her zittern, eine „Wimmelbewegung“ ausführen, und zwar bewegen sich die kleinsten Teilchen am heftigsten, die größten kaum merklich.

Am besten wendet man etwa 800fache Vergrößerung und kräftige Beleuchtung des Gesichtsfeldes an. Auch ohne Mikroskop kann man die Erscheinung demonstrieren: In eine aus ebenen Glasplatten zusammengesetzte Küvette füllt man eine 0,001proz. Bleinitratlösung, der man ein Tröpfchen einer konzentrierten Pottaschelösung zusetzt. Auf eine Schmalseite wirft man einen scharfen Lichtstrahl, dessen Weg man, senkrecht dazu auf die Breitseite des Troges blickend, in der Lösung verfolgt: Nach wenigen Minuten „Inkubationszeit“ wird man zahllose helleuchtende Pünktchen in zitternder Bewegung sehen, die auch dann nicht aufhört, wenn man alle Wärmestraahlen der Lichtquelle durch geeignete Filter absorbiert. Ein analoges Beispiel sind die tanzenden Sonnenstäubchen in einem Gasraum, in den ein scharfes Lichtbündel seitwärts einfällt.

Diese geheimnisvolle Bewegung heißt nach ihrem Entdecker, dem schottischen Botaniker Brown, der sie 1827 zuerst in Pflanzenzellen fand. Man hat sie seitdem überall beobachtet: in Gasen und Flüssigkeiten, z. B. in Bläschen flüssiger Kohlensäure, die in geologisch alten Kristallen eingeschlossen sind, in denen kleine suspendierte Teilchen vielleicht schon Millionen von Jahren Bewegungen ausführen. Da die Bewegung unter allen Umständen, auch unter Ausschluß jeder Energiezufuhr von außen, auch bei tiefen Temperaturen beliebig lange bestehen bleibt, aber mit steigender Temperatur lebhafter wird, schloß man: das unsichtbare Medium (Flüssigkeit oder Gas) muß aus kleinsten Teilchen

aufgebaut sein, die eine mit steigender Temperatur steigende, ungeordnete Wärmebewegung ausführen; diese macht sich an kleinen, eben noch sichtbaren Staubteilchen, die im Medium suspendiert sind, bemerklich, an größeren immer weniger, an großen Teilchen müssen die Stöße wirkungslos abprallen, weil das $\frac{mc^2}{2}$ der stoßenden Teilchen zu klein ist und die verschiedenen Einzelstöße, die auf die große Oberfläche gleichzeitig aufprallen, sich aufheben können. In fast ruhiger See tanzt analog ein Kork hin und her, ein Boot bewegt sich kaum, ein Dampfer liegt still. Man hat die Brownsche Molekularbewegung und ihre Abhängigkeit von der Temperatur, der Oberfläche und Dichte der suspendierten Teilchen, der Zähigkeit des Mediums quantitativ behandelt und gefunden, daß die stoßenden Teilchen in der Tat außerordentlich klein sein müssen, aber sich der Größe nach berechnen lassen. Es müssen die Molekeln sein, deren Bewegungsgröße proportional der absoluten Temperatur ansteigt. Die Berechnung ihrer Dimensionen aus der Wärmebewegung ist für unsere Zwecke zu kompliziert, durchführbar ist sie.

Wenn man die Brownsche Molekularbewegung scharf durchdenkt, liegt hier eine kleine Ausnahme vom zweiten Hauptsatz (III) vor: die Wärmebewegung kann ein Staubteilchen heben, also mechanische Arbeit leisten. Aber einerseits ist die Wahrscheinlichkeit ebenso groß, daß dafür ein anderes Staubteilchen nach unten gedrängt wird, andererseits ist die Arbeit für uns nicht nutzbar zu machen. Die Wahrscheinlichkeit ist äußerst gering, daß ein wägbares Teilchen durch die Wärmebewegung der Luft merkbar gehoben wird. Selbst ein Sandkörnchen, wie es der Maurer zur Mörtelbereitung braucht, ist durch die Brownsche Molekularbewegung der Luft noch niemals um die Dicke einer Lage Ziegelsteine emporgeschwebt!

B. Läßt man einen Lichtstrahl auf ein Gitter fallen, dessen Gitterbreite (der Abstand der durchsichtigen oder reflektierenden Stellen) von etwa derselben Größenordnung ist, wie die Wellenlänge des Lichts, so beobachtet man bekanntlich Beugungserscheinungen und Interferenzen. Als man Röntgenstrahlen auf die schärfsten optischen Gitter fallen ließ, war höchstens eine Andeutung von Beugung zu sehen. Richtet man aber einen Röntgenstrahl auf eine Kristallfläche, so treten Beugungserscheinungen auf, die meistens um so einfacher sind, je einfacher der Stoff, aus dem die Kristallplatte besteht, zusammengesetzt ist und je einfacher das Kristallsystem ist. Ein Kristall muß also wie ein Gitter aufgebaut sein, d. h. diskontinuierlich (v. Laue 1912).

C. Das Studium der radioaktiven Erscheinungen ergab, daß die Verbindungen der Grundstoffe Uran, Thor, Radium usw., wie auch diese Elemente selbst ständig verschiedene Arten von Strahlen aussenden, welche die Luft elektrisch leitend machen. Die wirksamsten Strahlen, die sogenannten α -Strahlen, erwiesen sich als elektrisch geladene Massenteilchen, die mit einer nach Zehntausenden von Kilometern pro Sekunde betragenden Geschwindigkeit ausgeschleudert werden und sich nach dem Abkompensieren ihrer Ladung in nichts von dem gasförmigen

Element Helium unterscheiden. Es liegt also der der alten Atomtheorie stracks zuwiderlaufende Fall vor, daß sich ein „unteilbares“ Atom eines Grundstoffes von selbst in zwei andere Grundstoffe teilt, „Selbstmord begeht“ und als „Schwanengesang“ Strahlen aussendet. Bringt man dicht über ein schwaches radioaktives Präparat einen mit hexagonal kristallisiertem (nicht ganz reinem) Zinksulfid belegten Schirm, so leuchtet dieser auf. Bei größeren Mengen radioaktiver Substanz erscheint dies Leuchten kontinuierlich; bei den Leuchtuhren, Leuchtkompassen sind die betreffenden leuchtenden Stellen mit einer innigen Mischung eines radioaktiven Präparats mit dem gelblichen Zinksulfid bestrichen. Ist das Präparat alt und schwach geworden, so kann man mit einer scharfen Lupe unter Umständen erkennen, daß das Leuchten diskontinuierlich und nicht ganz regelmäßig ist. Besser sieht man das unter einem Mikroskop unter Anwendung einer minimalen Menge Radiumsalz, das man in die Vertiefung eines Objektträgers bringt; die Vertiefung bedeckt man mit einem Deckglas, auf dessen Unterseite man mit ein wenig Gummi arabicum feingeriebene Zinksulfidkristalle klebt, auf die man das Mikroskop scharf einstellt. Im Dunkeln sieht man dann nach Eingewöhnung des Auges zahlreiche einzelne, zeitlich und örtlich unregelmäßig auftretende Lichtblitze. Jeder Lichtfleck entspricht dem Auftreffen eines α -Strahles. Der Zerfall ist diskontinuierlich, stützt also die Atomtheorie, seine bei kleinsten Substanzmengen deutlichen Schwankungen sind um so größer, je weniger Substanz man anwendet: entsprechend dem S. 12 Gesagten.

Größe der Atome.

Diese radioaktive Erscheinung führt nun in der einfachsten Weise zur Berechnung der Größe der Atome. Die einfachste Annahme ist, daß einem Lichtblitz der Zerfall eines Radiumatoms und die Entstehung eines Heliumatoms entspricht. Daß ein Radiumatom bei der ersten Zerfallstufe, die zu einem Gase („Radiumemanation“) führt, nur ein Heliumatom verliert, also die Gleichung gilt: 1 Radium \rightarrow 1 Helium + 1 Emanation, ist hypothesenfrei durch Atomgewichtsbestimmungen festgestellt¹⁾. Gelingt es also, die Menge Helium zu messen, die einer bestimmten Anzahl von Lichtblitzen entspricht, so kann man leicht umrechnen, wieviel Atome in einem bestimmten Volumen Gas, z. B. einem Kubikzentimeter, enthalten sind. Das ist durch schwierige Präzisionsmessungen gelungen, wo man bei der Zählung der Lichtblitze mit möglichst wenig, bei der Messung des entwickelten Heliums mit möglichst viel Radium arbeitete. 1 g Radium entwickelt nach den Messungen des englischen Physikers Dewar pro Tag, auf 0° und 760 mm Druck umgerechnet, 0,43 cmm Gas, also pro Sek. $5,0 \times 10^{-6}$ cmm. Die Zählungen von E. Regener ergaben, auf 1 g Radium und 1 Sek.

¹⁾ 226 \rightarrow 4 + 222 (in runden Zahlen)!

umgerechnet, $13,6 \times 10^{10}$ Lichtblitze, also α -Teilchen, also Heliumatome. Durch Gleichsetzung folgt, daß in 1 cm bei 0° und 760 mm Druck $13,6 \times 10^{10}$
 $5,0 \times 10^{-6}$, also in 1 cm $2,7 \times 10^{19}$ Atome enthalten sind.

Das Atom- (und zugleich Molekular-) Gewicht des Heliums beträgt in der jetzt allgemein üblichen Einheit 4,00. Meistens drückt man diese Zahl in Gramm aus und spricht dann von „1 Grammatom“ oder „1 Grammolekül“, kurz „Mol“ genannt. Da 1 cm Helium bei 0° und 760 mm 0,1782 mg wiegt, enthält **1 Mol** (= 4,00 g) somit $\frac{2,7 \times 10^{19} \times 4,00}{0,1782 \times 10^{-3}}$
= $6,1 \times 10^{23}$ wirkliche Molekeln.

Innerhalb der von Methode zu Methode schwankenden Versuchsfehler ist man auf vielen, ganz unabhängigen Wegen zu dieser selben Zahl gekommen, auch durch Auswertung der Brownschen Molekularbewegung¹⁾. Die Zahl ist also sicher und sie ist universell: nur können wir uns im Grunde nichts unter ihr vorstellen; denn unser Vorstellungsvermögen hört bei einer Milliarde (10^9) oder bestenfalls einer Billion (10^{12}) auf! Auch wenn man anders rechnet, kommt man nicht weiter. Da $6,1 \times 10^{23}$ At. Helium 4 g wiegen, wiegt ein einziges $0,66 \times 10^{-20}$ mg. 1 At. Wasserstoff etwa $\frac{1}{4}$ obiger Zahl, das schwerste Atom (Uran) etwa das 60fache. Die Zahlen bleiben leere Gebilde.

Es wird uns auch kaum gelingen, eine Molekel sichtbar zu machen, und sei sie selbst so groß wie ein Eiweißmolekül, dessen Molekulargewicht in die Hunderttausende zu gehen scheint. Die kleinsten Substanzmengen, die man durch besondere Kunstgriffe hat sichtbar machen können (seitliche Beleuchtung von goldhaltigem „Rubinglas“, wo die suspendierten Goldteilchen aufleuchten wie Sonnenstäubchen, oder Fluoreszenzbeobachtungen unter dem Mikroskop), enthalten immer noch Tausende von Atomen oder Molekeln. Die kleinsten durch Geruch oder Flammenfärbung (Spektralanalyse) wahrzunehmenden Mengen beziffern sich nach vielen Hunderten von Millionen von Atomen oder Molekeln. Trotzdem glaubt jeder Naturforscher an die reale Existenz dieser kleinsten Teilchen und ist überzeugt, daß ein Grammmolekül oder Mol 6×10^{23} wirkliche Molekeln enthält.

C. Atomgewichte.

Die absoluten Gewichte der Atome sind un bequem klein und ferner mit geringerer Genauigkeit bekannt, als man gewöhnliche chemische Messungen auszuführen pflegt. Man hat längst, ehe man zur Kenntnis der absoluten Gewichte gelangte, für die Praxis nach einer willkürlichen Einheit gesucht, auf die man alle Atom- und Molekulargewichte beziehen konnte. Diese Einheit oder Basis muß zwei Bedingungen entsprechen: sie muß zu bequemen Zahlen führen und das als Basis

¹⁾ Näheres über moderne Atomtheorie in populärer Darstellung findet man in Stock: Ultrastrukturchemie (Springer), in v. Hevesy und Paneths Lehrbuch der Radioaktivität; die neuesten Zahlenangaben in den „Konstanten der Atomphysik“ (Springer). Vgl. auch Chem.-Kalender 1925, Abschnitte von Grimm.

gewählte Element muß sich mit möglichst vielen anderen Elementen zu Verbindungen vereinen, die sicher zu analysieren sind, so daß man genaue Atom- oder Verbindungsgewichte ableiten kann. Man hat lange zwischen Wasserstoff und Sauerstoff als Basis geschwankt: Wasserstoff hat das kleinste Atomgewicht; setzt man sein Atomgewicht gleich 1, so erhält man also keine echten Brüche als Atomgewichtswerte für andere Elemente, andererseits gibt es nur wenige genau analysierbare Wasserstoffverbindungen. Hingegen gibt so gut wie jedes Element leicht rein darstellbare und genau analysierbare Verbindungen mit Sauerstoff. Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist ungefähr 16mal so groß wie das des Wasserstoffs. Das Verhältnis zwischen beiden Werten glaubte man früher ganz genau bestimmt zu haben und leitete aus Analysen von Sauerstoffverbindungen die Atomgewichte aller Elemente auf der Basis Wasserstoff = 1 ab. Als der Irrtum in der Bestimmung des Verhältnisses Wasserstoff : Sauerstoff erkannt war, mußten sämtliche Zahlen umgerechnet werden!

Nach langem Hin und Her hat man schließlich einen Mittelweg eingeschlagen: man setzt Sauerstoff ein für allemal gleich **16,000** und bezieht darauf alle Werte. Dann wird — nach den vorliegenden besten Messungen — Wasserstoff = 1,008; man kann aber für viele Zwecke genügend genau mit dem Wert 1 rechnen, auch viele andere Atomgewichte sind, wenn man sie auf Sauerstoff = 16 bezieht, ganzen Zahlen so nah, daß eine Abrundung fast immer erlaubt ist.

Wie man zu den Atomgewichten gelangt, soll später an typischen Fällen gezeigt werden. Die Tabelle auf S. 18 gibt die Atomgewichte, die Namensabkürzungen, sowie eine kurze Charakteristik für die technisch wichtigen Elemente und einige andere, denen wir bei kurzen theoretischen Exkursen begegnen werden. Die Tabelle umfaßt noch nicht die Hälfte aller bekannten Elemente. Die Charakteristik beschränkt sich auf den Aggregatzustand bei Zimmertemperatur, den metallischen oder nicht metallischen Charakter (eventuell die Übergangstellung „Halbmetall“) und, wenn besonders bezeichnend, das spezifische Gewicht (Leichtmetall, Schwermetall; die Grenze ist etwa das spez. Gew. 5).

D. Einige Grundbegriffe.

Ehe wir die wichtigsten chemischen Grundstoffe und ihre Verbindungen behandeln, müssen wir einige allgemeine Begriffe wiederholen. Wir wollen dabei von den uns bekannten chemischen Tatsachen, wie wir sie im vorigen Abschnitt benutzt haben, um die theoretischen Grundlagen der Chemie abzuleiten und zu rekapitulieren, weitgehend abstrahieren und uns, wie es auf der untersten Stufe geschieht, die Fragen vorlegen: was ist ein Körper, was verstehen wir unter einem Stoff, wie erkennen und identifizieren wir solche?

Wenn wir ein sichtbares, fühlbares Ding von der Umgebung unterscheiden und es einen „Körper“ nennen, so haben wir zunächst nur

Atomgewichte.

Die weniger wichtigen Elemente sind eingeklammert.

Name	Abkürzung	Atomgewicht	Charakteristik
Aluminium	Al	26,96	Leichtmetall
(Antimon)	Sb	121,8	Schweres Halbmetall)
(Argon)	Ar	39,88	Inaktives Gas)
(Arsen)	As	74,96	Schweres Halbmetall)
(Barium)	Ba	137,4	Leichtmetall)
Blei	Pb	207,2	Schwermetall
(Bor)	B	10,82	Nichtmetall)
(Brom)	Br	79,92	Nichtmetall, flüssig)
(Cadmium)	Cd	112,4	Schwermetall)
Calcium	Ca	40,07	Leichtmetall
(Cerium)	Ce	140,2	Schwermetall)
Chlor	Cl	35,46	Nichtmetall, Gas
(Chrom)	Cr	52,0	Schwermetall)
Eisen	Fe	55,84	Schwermetall
(Emanation)	Em	222	Inaktives Gas)
Fluor	F	19,00	Nichtmetall, Gas
(Gold)	Au	197,2	Schwermetall, Edelmetall)
(Helium)	He	4,00	Inaktives Gas)
(Iridium)	Ir	193,1	Schwermetall, Edelmetall)
(Jod)	J	126,92	Nichtmetall)
Kalium	K	39,10	Leichtmetall
(Kobalt)	Co	58,97	Schwermetall)
Kohlenstoff	C	12,00	Nichtmetall
Kupfer	Cu	63,57	Schwermetall
Magnesium	Mg	24,32	Leichtmetall
Mangan	Mn	54,93	Schwermetall
(Molybdän)	Mo	96,0	Schwermetall)
Natrium	Na	23,00	Leichtmetall
Nickel	Ni	58,68	Schwermetall
(Palladium)	Pd	106,7	Schwermetall, Edelmetall)
Phosphor	P	31,04	Nichtmetall
Platin	Pt	195,2	Schwermetall, Edelmetall
Quecksilber	Hg	200,6	Schwermetall, flüssig, Edelmetall
(Radium)	Ra	226,0	Radioaktives Metall)
Sauerstoff	O	16,000	Nichtmetall, Gas
Schwefel	S	32,07	Nichtmetall
(Selen)	Se	79,2	Nichtmetall)
(Silber)	Ag	107,88	Schwermetall, Edelmetall)
Silicium	Si	28,06	Nichtmetall
Stickstoff	N	14,008	Nichtmetall, Gas
(Tantal)	Ta	181,5	Schweres Halbmetall)
(Thorium)	Th	232,1	Radioaktives Schwermetall)
(Titan)	Ti	48,1	Nichtmetall)
(Uran)	U	238,2	Radioaktives Schwermetall)
Wasserstoff	H	1,008	Nichtmetall, Gas
(Wismut)	Bi	209,0	Schwermetall)
(Wolfram)	W	184,0	Schwermetall)
Zink	Zn	65,37	Schwermetall
Zinn	Sn	118,7	Schwermetall

seine Form, in zweiter Linie wohl auch seine Verwendung im Auge. Seine Zusammensetzung tritt zunächst ganz zurück. Nehmen wir der Einfachheit halber einen festen Körper als Beispiel. Einen zylinderförmigen, starren Körper sprechen wir, falls er eine gewisse Größe hat,

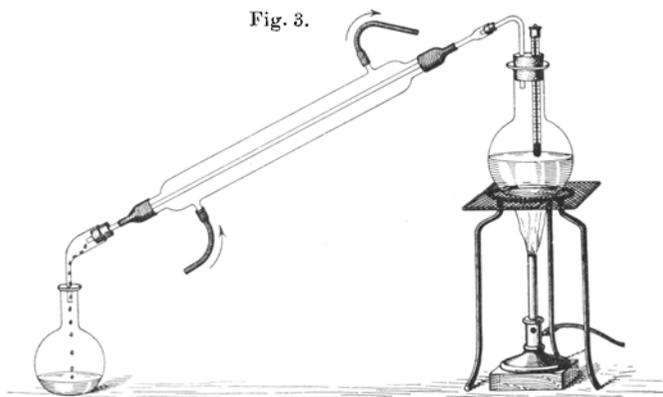
als eine Achse oder Welle an, weil wir aus Erfahrung wissen, daß man derartige Körper in Maschinen zum Aufmontieren von Rädern, Schnurscheiben u. dgl. benutzt. Woraus der Körper besteht, ist erst die zweite Frage. Nach seinem Glanz, seinem guten Wärmeleitvermögen (er fühlt sich kalt an, wird aber in der Hand allmählich warm) erkennen wir, daß er aus Metall besteht. Metall ist ein „Stoff“, besser eine Stoffart, denn es gibt viele Metalle.

Ein Körper kann in seinen kleinsten sichtbaren Teilchen aus ein und demselben Stoff bestehen, dann ist er „homogen“ und besteht aus einer Stoffart; häufig aber begegnen wir Körpern, die sich mit bloßem Auge oder unter der Lupe als aus verschiedenen Stoffen aufgebaut erweisen, die man mechanisch trennen kann: z. B. Gesteine wie Gneis, Granit, Seesand, Erzstufen, die neben dem Erz Kalk, Quarz oder eine andere „Gangart“ enthalten. Solche Stoffe nennt man „Gemenge“.

Die genauere Frage, aus welchem speziellen Stoffe unsere Achse besteht, können wir erst beantworten, wenn wir eine ganze Reihe von Erinnerungsbildern benutzen, seine Farbe, Oberflächenbeschaffenheit, sein spezifisches Gewicht prüfen. Ist der Körper grau, hart, schwer und glänzend, so glauben wir aussagen zu können, daß er aus Stahl besteht, ist er schwer und gelblich, so sprechen wir ihn für Messing an usf. Also erkennen wir einen Stoff nach seinen Eigenschaften, und zwar zunächst an seinen physikalischen Eigenschaften, die wir beobachten können, ohne den Stoff dauernd zu verändern, den Körper zu zerstören, ohne neue Stoffe zu erzeugen. Man muß mehrere Eigenschaften prüfen, ehe man die Aussage macht; um ganz sicher zu gehen, müßte man wirkliche Messungen anstellen, sich nicht nur auf oberflächliche Eindrücke verlassen. Theoretisch könnte der graue Metallstab, den wir für eine stählerne Achse hielten, auch aus Nickel oder Zinn oder einem anderen weißgrauen Metall bestehen. Eine zahlenmäßige („quantitative“) Bestimmung seines spezifischen Gewichts, seiner Härte, seiner Festigkeit, seines Verhaltens gegen einen Magnet würde die Frage nach der Stoffart auf physikalischem Wege sicher lösen.

Es läßt sich nicht allgemein angeben, wieviel Eigenschaften man bestimmen muß, um vor Täuschungen sicher zu sein. Es kommt darauf an, ob mindestens eine Eigenschaft, wie Farbe oder Geruch, so ausgeprägt ist, daß es nach dem Ausgang der Prüfung wenig Stoffe gibt, die in Frage kommen. Zwei ganz charakteristische Eigenschaften genügen; fehlen solche, so muß man mehr Eigenschaften heranziehen. Wenn man z. B. bei chemischen Arbeiten, wie beim Herstellen organischer Präparate, einen Stoff erhält, der flüssig, farblos, geschmack- und geruchlos ist, bei 0° erstarrt und scharf und ohne Zersetzung bei 100° siedet, so kann man sicher sein, daß man Wasser vor sich hat, obwohl es viele Stoffe gibt, auf die mehrere der angeführten Eigenschaften (z. B. flüssig, farblos und geruchlos) passen. Man könnte noch das spezifische Gewicht und das Brechungsvermögen hinzunehmen, aber folgendes Beispiel mag zeigen, wie man sich täuschen kann, wenn man

zu wenig Eigenschaften, diese aber zahlenmäßig bestimmt. Aus Wasser, Alkohol und Zucker, also drei Stoffen, kann man ein homogenes Gemisch herstellen, das farblos und flüssig ist und das gleiche spezifische Gewicht hat wie reines Wasser und doch kein reines Wasser ist: es ist nicht mehr geruch- und geschmacklos. Aber selbst wenn uns Geruchs- und Geschmackssinn fehlen würden, wäre es leicht nachzuweisen, daß die Flüssigkeit kein „reiner Stoff“, sondern ein Gemisch, eine Lösung ist. Es genügt dazu ohne alle chemische Analyse die Prüfung, ob die betreffende Flüssigkeit einen scharfen Schmelz- und Siedepunkt besitzt. Man kühle sie stark ab: „Es bilden sich in diesem Falle die sogenannten Eiskristalle“. Aber ein eingetauchtes Thermometer zeigt



Destillation.

nicht 0° , sondern eine tiefere Temperatur und bei weiterer Eisausscheidung sinkt die Temperatur immer weiter: der Gefrierpunkt ist inkonstant. Erhitzt man die Flüssigkeit mit Kühler und Thermometer (Fig. 3), so beginnen die ersten Dampfblasen sich bereits unter 100° zu bilden, das Thermometer behält keinen konstanten Stand, sondern steigt dauernd weiter, über 100° . Fängt man die Kondensate, die sich bei verschiedenen Siedetemperaturen bilden, gesondert auf, d. h. „destilliert man fraktioniert“, so bemerkt man, daß sie sich stetig im Geruch, Geschmack und im spezifischen Gewicht ändern: zuerst geht ziemlich reiner Alkohol über, allmählich steigt der Wasseranteil im Destillat. Durch die Siedeprobe kann man — von Ausnahmefällen abgesehen, vgl. S. 72 — reine Stoffe und homogene Mischungen leicht unterscheiden: reine Stoffe haben, wenn sie auch bei Änderung des Aggregatzustandes einheitlich bleiben, einen scharfen Schmelz- und Siedepunkt, homogene Gemische nicht.

Flüssige, homogene Gemische, aus denen man durch Destillation oder Ausfrieren einen Stoff ausscheiden kann, nennt man „Lösungen“, den Stoff, der sich beim Ändern des Aggregatzustandes ausscheidet, das „Lösungsmittel“.

Alle Gase sind in allen Verhältnissen miteinander mischbar. Wie man bei ihnen nachweisen kann, ob sie rein oder Gemische sind, werden wir im nächsten Abschnitt bei dem wichtigen Gasgemisch, der Luft, sehen. Daß das Kriterium des scharfen Siedepunktes auf die verflüssigten Gase anwendbar ist, versteht sich von selbst.

Von den Gemengen und Gemischen sind die chemischen Verbindungen wohl zu unterscheiden. Gemenge von Eisen- und Schwefelpulver kann man in unendlichen Abstufungen, vom reinen Eisen bis zum reinen Schwefel, herstellen; chemische Verbindungen zwischen beiden Stoffen kennen wir nur zwei: den goldgelben Schwefelkies, der so oft für Gold gehalten wird und daher im Volksmund Katzensgold heißt, und das schwarze Schwefeleisen, das dem Gesetz von den multiplen Proportionen entsprechend auf 1 Tl. Eisen genau halb so viel Schwefel enthält als der Schwefelkies. Mathematisch kann man das Verhältnis zwischen Gemengen und Verbindungen kurz so ausdrücken: zwei singulären Punkten steht eine kontinuierliche Reihe gegenüber.

Der instruktive Versuch, aus einem innigen Gemenge von Eisen und Schwefel von der richtigen Zusammensetzung die chemische Verbindung Schwefeleisen herzustellen, ist von der Schule her bekannt. Aus dem grünlichen Gemenge von 7 Tln. Eisenpulver und 4 Tln. Schwefelblumen kann man das Eisen durch einen Magnet herausholen; durch Lösen in Schwefelkohlenstoff und Filtrieren kann man den Schwefel quantitativ („restlos“) gewinnen; auch durch Abschlämmen oder durch Eintragen in eine Flüssigkeit, die spezifisch leichter als Eisen, schwerer als Schwefel ist, in der also das Eisen untersinkt, der Schwefel oben schwimmt, ist eine mechanische Trennung möglich. Ehe man das Gemenge in die Verbindung umwandelt, stelle man eine chemische Probe an (alle bisherigen Proben waren angewandte Physik). Man übergießt das Gemenge von Schwefel und Eisen in einem Reagenzglaschen mit mäßig konzentrierter Salzsäure: es entwickelt sich ein farbloses, fast geruchloses, brennbares Gas. Wenn es einen schwachen Geruch besitzt, so rührt der von den Verunreinigungen des Eisens her. Das Gas färbt ein mit Bleiessig getränktes Papier nicht oder (infolge eines geringen Schwefelgehaltes des Eisens) nur ganz schwach. Bringt man nun durch lokale Erwärmung die beiden Gemengteile zur Verbindung, zur chemischen Reaktion, so treten Wärmeentwicklung und Farbänderung, die beiden sinnfälligsten Begleiterscheinungen der meisten chemischen Reaktionen, auf. Aber das Wichtigste ist, daß ein neuer homogener Stoff mit ganz anderen Eigenschaften unter Verschwinden der Ausgangsprodukte entsteht. Das Reaktionsprodukt ist schwärzlich, aus ihm kann man mit keinem der vorher angewandten Mittel mehr einen Gemengteil isolieren, sein spez. Gew. ist 4,84, während die Ausgangsprodukte spez. Gew. von 7,86 und 2,07 besaßen, so daß das mittlere spezifische Gewicht des Gemenges 5,74 war. Wiederholen wir die chemische Probe mit Salzsäure, so finden wir zwar wieder eine Gasentwicklung, das Gas ist wieder farblos, wieder brennbar, aber die

Flamme ist anders gefärbt, vor allem aber ist es mit der Geruchlosigkeit vollkommen vorbei, ein intensiver Geruch tritt auf wie beim Faulen von Eiern. Kurz, es entwickelt sich mit Salzsäure ein anderes Gas als zuvor, das nun auch eine ganz andere „Reaktion“ mit dem Bleiessigpapier gibt: das frisch mit Bleilösung getränkte Papier überzieht sich sofort mit einer schwarzbraunen Haut. Aus Schwefel und Eisen ist Schwefeleisen entstanden: Eisen entwickelt mit Salzsäure (ein wenig verunreinigten) Wasserstoff, Schwefeleisen Schwefelwasserstoff.

Es ist der charakteristische Unterschied zwischen chemischen und physikalischen Vorgängen, daß bei ersteren Stoffe verschwinden und neue Stoffe mit neuen Eigenschaften auftreten: aus gelbem, leichtem, in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel und grauem, schwerem, magnetischem Eisen wurde unmagnetisches, in Schwefelkohlenstoff unlösliches Schwefeleisen, dem der metallische Glanz fehlt und das bei der zur Identifikation herangezogenen chemischen Umsetzung mit Salzsäure ein ganz anderes Resultat gab als das ursprüngliche Eisen. Zur Identifikation des mit Salzsäure entwickelten Gases wurde wieder eine chemische Umsetzung (mit Bleipapier) als Schnellprobe herangezogen. Der Chemiker drückt sich so aus: „Die Schwärzung von Bleipapier ist die chemische Reaktion auf Schwefelwasserstoff.“

I. Chemie der Nichtmetalle.

A. Sauerstoff, Wasserstoff und ihre Verbindungen.

Luft. — Sauerstoff und Stickstoff.

Die Luft wurde von den alten griechischen Philosophen als ein Element angesprochen, wir werden sehen, daß sie vielmehr ein Gemisch mehrerer gasförmiger Elemente ist. Für uns Menschen ist die wichtigste Eigenschaft der Luft die, daß sie Verbrennung und Atmung unterhält. Könnte man aus ihr z. B. eine Gasart isolieren, in der alle brennbaren Körper besonders heftig verbrennen, und eine zweite, die die Verbrennung nicht unterhält, sondern die erste nur als unwirksamer Bestandteil verdünnt, so wäre bewiesen, daß die Luft ein Gemisch oder aber eine chemische Verbindung zweier verschiedener Elemente ist.

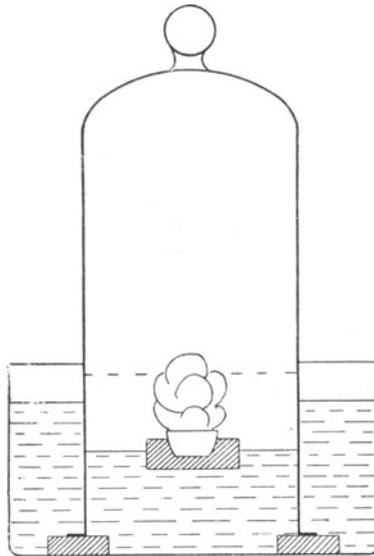
Sperrt man in einer Glasglocke über Wasser ein gewisses Luftvolumen ab, und entzündet in ihr eine kleine Menge Phosphor, der in einem Porzellantiegel mit Korkring auf dem Wasser unter der Glocke schwimmt (Fig. 4), so brennt der Phosphor zunächst weiter, erlischt aber, wenn etwa $\frac{1}{5}$ des Luftvolumens verschwunden ist. Das zurückbleibende Gas kann keinerlei Verbrennung mehr unterhalten, auch kann

kein Tier in ihm atmen, es erstickt darin, so daß man dem Gase den Namen „Stickstoff“ gegeben hat. Prüft man den Geschmack des als Sperrflüssigkeit dienenden Wassers, nachdem man durch Umschwenken das an den Wänden der Glocke hängende Verbrennungsprodukt des Phosphors aufgelöst hat, so bemerkt man, daß das Wasser sauer schmeckt. Manche Pflanzenfarbstoffe, wie den aus Flechten hergestellten blauen Lackmusfarbstoff, färbt das Wasser nunmehr um: die blaue Lackmuskur wird rot. Saurer Geschmack und Rotfärbung von blauem Lackmus gehen stets Hand in Hand und sind charakteristisch für Säuren; aus leicht verständlichen Gründen bevorzugt man die weithin sichtbare Farbreaktion, um Säuren nachzuweisen.

Weil eine Anzahl von Elementen, wie Schwefel, Phosphor, Kohle, mit dem die Verbrennung unterhaltenden Gase der Luft (und Wasser) Säuren geben, hat man jenem Gase den Namen „Sauerstoff“ oder Oxygenium [abgekürzt O]¹⁾ beigelegt, in der (irrigen) Meinung, daß der Sauerstoff ein ständiger und nötiger Bestandteil aller Säuren sei. Die Verbindungen des Sauerstoffs heißen Oxyde. Nun liegt die Möglichkeit vor, daß die Luft eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff ist, aus der der Sauerstoff durch brennende Stoffe unter Zersetzung herausgenommen wird.

Dem steht entgegen, daß die Zusammensetzung der Luft nicht absolut konstant ist, wenn die Schwankungen auch sehr klein sind. Auf anderem Wege kann man überzeugender dartun, daß Luft ein Gemisch der beiden Gase ist. Schüttelt man nämlich Luft mit kaltem Wasser, so löst sich etwas Luft darin auf und kann durch Erwärmen wieder frei gemacht werden. Würde man in der aus Wasser zurückgewonnenen Luft Phosphor verbrennen, so würde verhältnismäßig mehr Sauerstoff verschwinden und verhältnismäßig weniger Stickstoff übrigbleiben als bei der atmosphärischen Luft. Also kann man es nicht mit einer Verbindung zu tun haben. Einen zahlenmäßigen Beweis dafür, daß Luft ein Gemisch, keine chemische Verbindung ist, werden wir später erhalten. Läßt man stark komprimierte Luft sich entspannen, so kühlt sie sich ab; wieder-

Fig. 4.



Verbrennung von Phosphor in Luft.

¹⁾ ὄξύς = oxys = sauer; γενναίον = gennaein = erzeugen; Saures erzeugend.

holt man das Verfahren, indem man durch die Entspannung immer wieder komprimierte Luft vorkühlt (Verfahren von Linde), so kann man die Luft verflüssigen. Der Siedepunkt der flüssigen Luft ist nun nicht konstant, sondern steigt beim Stehen langsam an. Das zuerst entweichende Gas ist Stickstoff, dem sich erst später wachsende Mengen Sauerstoff zugesellen. Daher reichert sich der Sauerstoff in der Flüssigkeit an, dabei ändert sich deren Farbe: mit abnehmendem Volumen wird sie immer bläulicher¹⁾.

Untersucht man den bläulichen Rückstand der flüssigen Luft darauf, ob er die Verbrennung unterhält, indem man z. B. einen glimmenden Holzspan hineintaucht, so bemerkt man ein heftiges Aufblammen, das Holz brennt in der Flüssigkeit trotz der Temperatur von etwa -190°C mit sehr heller Flamme weiter. Dieses Aufblammen eines glimmenden Holzspanes ist die einfachste Methode, um freien Sauerstoff nachzuweisen. Auch Metalle kann man mit dem Rückstand der flüssigen Luft, konzentriertem, wenn auch nicht reinem, flüssigem Sauerstoff, oxydieren: Bringt man an die Spitze einer Schreibfeder ein Stückchen Feuerschwamm, brennt diesen an und taucht die Feder in die Flüssigkeit, so brennt die Stahlfeder unter Bildung eines braunen Eisenoxyds ab.

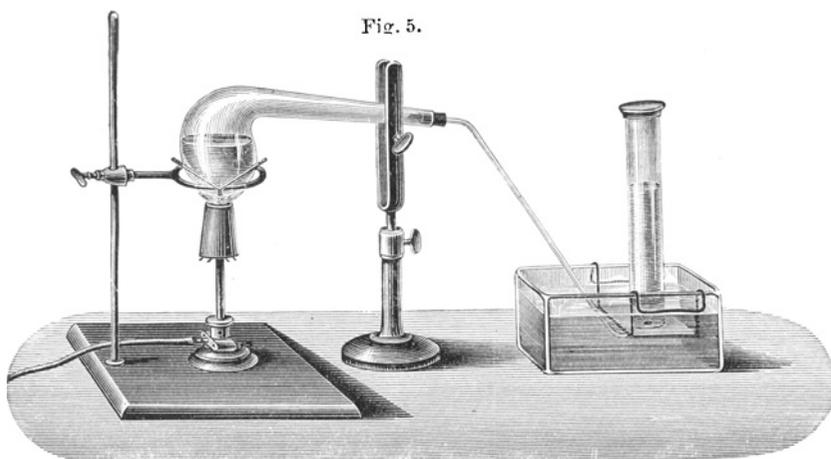
Flüssige Luft wird nach dem Linde-Verfahren im großen dargestellt und durch fraktionierte Destillation (vgl. S. 20) in die Bestandteile Stickstoff und Sauerstoff geschieden, wobei allerdings wie bei der Trennung von Wasser und Alkohol immer nur ein Gemisch, nie ein Bestandteil ganz rein gewonnen wird. Der etwas stickstoffhaltige, durch Fraktionierung von flüssiger Luft gewonnene Sauerstoff wird, in nahtlosen Stahlflaschen auf 100 Atm. komprimiert, weithin versandt und technisch verwertet, um sehr heiße Gebläseflammen zu erzeugen („autogenes Schweißen“ und Schneiden von Metallen).

Über die Zusammensetzung der Luft sei folgendes angegeben: 1 Liter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck, den Normalbedingungen, 1,293 g. Läßt man ein gewogenes Volumen Luft, das man von den ihrer Menge nach etwas schwankenden Verunreinigungen Wasserdampf und Kohlensäure gereinigt hat, über erhitztes Kupferpulver streichen, so werden 23,0 Proz. der Luft vom Kupfer aufgenommen, das sich in schwarzes Kupferoxyd verwandelt: 23,0 Proz. der Luft, nach Gewicht berechnet, bestehen also aus Sauerstoff. Mißt man ein bestimmtes Luftvolumen ab und bringt es mit feuchten Stangen von gelbem Phosphor in Berührung, so werden 21,0 Vol.-Proz. vom Phosphor absorbiert: 21,0 Vol.-Proz. der Luft sind also Sauerstoff, der Rest ist nicht reiner Stickstoff, denn der Luftstickstoff hat ein um $\frac{1}{2}$ Proz. höheres spezifisches Gewicht als chemisch gewonnener Stickstoff: dem Luftstickstoff ist ein anderes, schwereres Gas beigemischt, das chemisch noch träger ist als der Stickstoff, denn es verbindet sich

¹⁾ Merkvors: Uhlands „Linde Luft kommt blau geflossen“!

mit keinem anderen Element. Man hat es „Argon“, das Untätige, genannt. Es ist ein Verwandter des (leichteren) Heliums, das wir bei den radioaktiven Prozessen (S. 15) kennenlernten. Es hat für uns kein Interesse, obwohl es fast genau 1 Vol.-Proz. der atmosphärischen Luft ausmacht.

Ganz reinen Sauerstoff kann man auf chemischem Wege erzeugen. Oxyde von Edelmetallen zerfallen in der Hitze in Sauerstoff und das reine Metall, so z. B. rotes, festes Quecksilberoxyd, das gasförmigen Sauerstoff und Quecksilberdampf gibt, der sich in dem kälteren Teil des Glasrohres als grauer, aus sehr kleinen Tröpfchen bestehender Beschlag



Entwicklung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat.

kondensiert. Die Methode ist historisch und didaktisch wichtig, praktisch nicht, denn die Sauerstoffausbeute ist zu klein. Um 16 g Sauerstoff (bei 0° und 1 Atm. Druck gleich 11,2 Liter) zu erhalten, müßte man 216,6 g Oxyd zersetzen. Will man Sauerstoff in größeren Mengen darstellen, so geht man von dem Salz aus, das man durch Elektrolyse von Chlorkaliumlösungen als „chlorsaures Kali“ gewinnt. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, besitzt einen eigenartigen, etwas adstringierenden Geschmack und gibt, wenn man der Lösung einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber zusetzt, keinen Niederschlag, im Gegensatz zu dem späteren Befunde (a. f. S.) eine wichtige Reaktion.

Das Salz wird in einer Glasretorte vorsichtig¹⁾ erhitzt und das Gas, das sich entwickelt, wenn die Temperatur höher gestiegen ist, über Wasser in umgekehrten, mit Wasser gefüllten Zylindern über Wasser aufgefangen (vgl. Fig. 5). Um die Zersetzungstemperatur zu erniedrigen, kann man dem chlorsauren Kali gewisse Fremdstoffe zusetzen, die selbst an der

¹⁾ Explosionsgefahr liegt vor, wenn dem Salz leicht brennbare Verunreinigungen beigemischt sind (vgl. S. 80).

chemischen Umsetzung nicht teilnehmen, nur sie beschleunigen; man nennt sie „Katalysatoren“. In unserem Falle kann scharfkörniger Sand oder etwas Braunstein dazu dienen. Um zu zeigen, daß nach der Sauerstoffabgabe ein neues Salz zurückbleibt, erhitzt man eine kleine Menge chloresures Kali in einem Reagenzglas für sich allein, bis jede Gasentwicklung aufhört. Das Salz wird nach dem Abkühlen in derselben Weise geprüft wie das Ausgangsmaterial: der Geschmack ist bitter-salzig, die Löslichkeit in kaltem Wasser erheblich größer geworden und, wenn man nun zu der Lösung einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber zusetzt, bildet sich sofort ein käsiger weißer Niederschlag, der sich am Licht allmählich bläulich färbt. Das ist die charakteristische Probe, die alle Salze der Salzsäure oder „Chloride“ geben: aus chloresurem Kali hat sich Sauerstoff + Kaliumchlorid gebildet, unter wesentlich besserer Ausbeute an Sauerstoff als beim Quecksilberoxyd, denn um 16 g Sauerstoff zu erhalten, braucht man nur 40,9 g chloresures Kali zu zersetzen.

Der entwickelte, reine Sauerstoff zeigt alle Verbrennungserscheinungen, die sich in Luft abspielen, äußerst energisch. Ein glimmender Span leuchtet hell auf; Schwefel, der an der Luft mit kleiner, leicht verlöschender Flamme brennt, gibt eine große, strahlend blaue Flamme; Holzkohle verbrennt mit weißem Licht usf. Bei Schwefel, Kohle, Phosphor zeigen die in Wasser gelösten Verbrennungsprodukte saure Reaktion. Verbrennt man aber ein Metall, z. B. ein Streifen metallisches Magnesium, und betupft das entstandene weiße Magnesiumoxyd (*Magnesia usta*) mit rötlicher Lackmuskinktur, so schlägt deren Farbe in Blau um, es entsteht also die entgegengesetzte Farbreaktion wie bei Säuren. Das gleiche würde man mit anderen Metallen erhalten, deren Oxyde in Wasser löslich sind, wie mit Natrium und Kalium. Alle Stoffe, die Lackmus blau färben, besitzen einen mehr oder weniger ausgeprägten Laugengeschmack wie Seife und machen, wenn sie in größeren Mengen in der Lösung anwesend sind, die Haut schlüpfrig; man nennt sie „Basen“ und die betreffende Reaktion „basisch“. Wir können also den Satz aussprechen, der allerdings nicht ausnahmslos gilt: Nichtmetalle bilden mit Sauerstoff und Wasser Säuren, Metalle Basen (Ausnahmen hiervon siehe z. B. S. 209).

Oxydiert man ein gewisses Gewicht eines Stoffes einmal in reinem Sauerstoff, ein anderes Mal in Luft, d. h. mit Stickstoff verdünntem Sauerstoff, so sind die Oxydationsprodukte nach Gewicht und Zusammensetzung die gleichen, ebenso ist die insgesamt — das eine Mal rasch, das andere Mal langsamer — entwickelte Wärmemenge dieselbe. Nimmt das Verbrennungsprodukt einen wesentlich größeren Raum ein als die Ausgangsprodukte, so kann man bei rapider Verbrennung, d. h. mit reinem oder stark konzentriertem Sauerstoff, Sprengwirkungen erzeugen. Von gasförmigem Sauerstoff darf man dabei allerdings nicht ausgehen. Ein einfacher, aber wichtiger Versuch zeigt, daß, im Falle man Schwefel und Kohle verbrennt, die entstehenden Gase bei den ursprünglichen

Druck- und Temperaturbedingungen (d. h. nach dem Abkühlen!) genau das gleiche Volumen einnehmen wie der Sauerstoff selbst (vgl. S. 93). Tränkt man aber fein verteilte Holzkohle mit flüssigem Sauerstoff und zündet, so verbrennt die Kohle unter Explosion, denn die resultierende Kohlensäure nimmt gegenüber dem flüssigen Sauerstoff und der festen Kohle ein ungeheures Volumen ein, das durch die bei der Verbrennung frei werdende Wärme noch sehr vergrößert wird. Man hat es hier mit einem ganz unschädlichen Sprengstoff zu tun, denn eine vergessene „Oxyliquit“-Patrone kann nach dem Verdunsten des flüssigen Sauerstoffs kein Unheil mehr anrichten, im Gegensatz zu einer Dynamitladung u. dgl. Den Zweck, auf kleinem Raum ein unter starker Gas- und Wärmeentwicklung rapid verbrennendes Gemisch zur Verfügung zu haben, hat man auch dadurch gelöst, daß man ganz feinpulveriges chloresäures Kali mit brennbaren Flüssigkeiten, wie Petroleum, tränkt und die chemische Umsetzung durch einen Schock, durch die Explosion einer Sprengkapsel, einleitet.

Atmungsvorgang. Die roten Blutkörperchen von Mensch und Tier vermögen aus der eingeatmeten Luft einen Teil des Sauerstoffs locker zu binden. Vom Herzen durch den Körper gepumpt, gelangt das mit Sauerstoff beladene Blut überall hin und wird dort, wo Arbeit geleistet wird, zur Oxydation von Zucker und anderen im Blute und in den Muskeln vorhandenen Stoffen verwandt. Bei dieser Oxydation entsteht Wärme und Kohlensäure. Das mit Kohlensäure beladene Blut gelangt in die Lungen zurück, wo die Kohlensäure wieder gegen neuen Sauerstoff ausgetauscht wird; Stickstoff, Argon, Kohlensäure und Wasserdampf werden ausgeatmet.

Die warmblütigen Tiere, einschließlich Mensch, halten durch den Verbrennungsvorgang ihre Temperatur höher als die Umgebung (und zwar von der Umgebung unabhängig), ferner gibt der Verbrennungsvorgang die zur Arbeitsleistung nötige Energiemenge her, so daß man den menschlichen und tierischen Körper im Scherz einen Verbrennungsmotor mit kleinem Wirkungsgrade genannt hat. (Das Pferd ist ein „Hafermotor“.)

Da die Verbrennungsprodukte, Kohlensäure und Wasserdampf, durch die Lunge ausgeschieden werden, nimmt das Gewicht des Körpers, falls keine Nahrungsaufnahme stattfindet, ab. Man kann dies z. B. an einem Kaninchen, das auf einer halbwegs genauen Wage austariert ist, leicht innerhalb einer Vorlesungsstunde zeigen. — Fische und andere im Wasser lebende Tiere benutzen den im Wasser gelösten Sauerstoff zur Atmung. Bekanntlich schlägt man im Winter durch die Eisdecke Löcher und fängt die Fische, die sich an die Eintrittsstelle der Luft drängen, wo das Wasser am sauerstoffreichsten ist.

Der Stickstoff und das Argon der Luft sind nur Verdünnungsmittel für den Sauerstoff. Unser Organismus ist auf reinen Sauerstoff von Atmosphärendruck nicht eingerichtet, alle Oxydationsvorgänge würden zu heftig verlaufen. Nur bei Erstickungsgefahr oder bei ganz

niedrigem Luftdruck (bei Hochflügen und Bergtouren im Gebiet von 5000 m und höher) verwendet man reinen Sauerstoff, um die schädlichen, von den roten Blutkörperchen aufgenommenen Gase, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, rasch zu verdrängen bzw. um bei jedem Atemzug etwa so viel Sauerstoff in die Lungen zu bekommen, wie aus Luft von 1 Atm.

Da jede Verbrennung und, was dasselbe ist, jede Atmung Sauerstoff verbraucht, aber der Sauerstoffgehalt der Luft fast konstant bleibt, muß sich in der Natur ein zweiter Vorgang abspielen, der den Sauerstoff regeneriert. Es ist dies die „Assimilation“ der grünen Pflanzen. Diese nehmen Kohlensäure aus der Luft, Wasser aus dem Boden auf und bauen aus ihnen Zucker, Stärke, Cellulose auf. Der Vorgang: $\text{Cellulose} + \text{Sauerstoff} = \text{Kohlensäure} + \text{Wasser} + \text{Energie}$ ist also umkehrbar: bei der Verbrennung verläuft der Vorgang von links nach rechts unter Wärmeentwicklung, bei der Assimilation von rechts nach links unter Energieaufnahme. Die Energieaufnahme besteht in der Absorption von Licht durch das Blattgrün der Pflanzen. Beim Heizen mit Holz oder Kohle gewinnen wir von Pflanzen absorbierte Lichtenergie der Sonne zurück.

Assimilation und Verbrennung halten sich fast genau die Wage. Daß die nichtgrünen Pflanzenteile ihrerseits atmen, also Kohlensäure und kleine Mengen Wärme entwickeln, ist chemisch von sekundärer Bedeutung und kann hier übergangen werden ¹⁾. Die Sauerstoffentwicklung bei der Assimilation sieht man am besten an stark wuchernden Wasserpflanzen wie der Wasserpest (*Elodea canadensis*). Man belädt, um eine starke Wirkung zu erhalten, Wasser mit etwas Kohlensäure, bringt einige frisch abgeschnittene Stengel Wasserpest hinein und stülpt einen Trichter mit Hahn darüber, den man bis an die Hahnbohrung mit Wasser vollsaugt. Jede Verstärkung des Lichtes verstärkt die Gasentwicklung; hat sich eine größere Gasblase unter dem Hahn angesammelt, so drückt man den Trichter in das Wasser hinunter, öffnet ihn vorsichtig und überzeugt sich durch die Probe mit dem glimmenden Span, daß das entwickelte Gas in der Tat Sauerstoff ist.

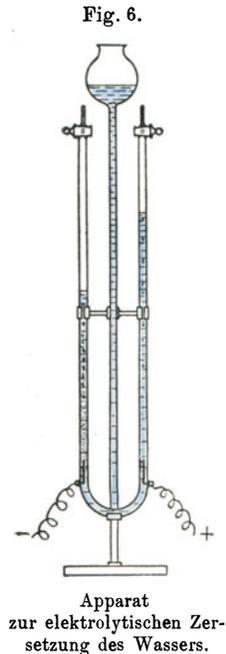
Wasser I.

Das Wasser ist auf der Erdoberfläche der verbreitetste Stoff und für alle Lebewesen, für die Wirtschaft und Technik als Trinkwasser, Gebrauchswasser, Kesselspeisewasser sowie als Lösungsmittel unentbehrlich. Wegen seiner Allgegenwart und Unentbehrlichkeit wurde es von manchen griechischen Philosophen als der Urstoff oder wenigstens als ein Element angesehen. Wir können leicht zeigen, daß es kein „Element“ im chemischen Sinne ist, denn es läßt sich durch den elektrischen Strom

¹⁾ Füllt man abgeschnittene Blüten in einen Kolben, so zeigt ein hineingestecktes, halbwegs empfindliches Thermometer eine Temperatur an, die merklich höher ist als die der Umgebung.

oder durch sehr hohe Temperaturen in zwei verschiedene gasförmige Bestandteile, Sauerstoff und Wasserstoff, zerlegen. Das Wasser ist auch kein Gemisch wie die Luft, denn der Gefrier- und der Siedepunkt des reinen Wassers ist bei konstantem Druck so konstant, daß man beide Temperaturen als Fixpunkte, als Ausgang für alle Temperaturmessungen angenommen hat.

Reines Wasser leitet den elektrischen Strom sehr wenig, setzt man ihm aber etwas Schwefelsäure zu, so steigt das Leitvermögen stark, und man erhält in kurzer Zeit reichliche Mengen der Zersetzungsprodukte. Da diese aber (bei nicht zu starkem Strom) die gleichen sind wie bei der Zersetzung von reinem Wasser, ist es für unsere Zwecke gleichgültig, ob wir Wasser oder verdünnte Schwefelsäure der Elektrolyse unterwerfen. Zu jeder Elektrolyse benötigt man eine Stromquelle (z. B. eine kleine Akkumulatoren-batterie), einen Stromleiter, den „Elektrolyten“, und zwei Bleche aus (am besten unangreifbarem) Metall wie Platin, die „Elektroden“. Wir benutzen ein U-förmiges Glasrohr, in das die beiden Platinelektroden da eingeschmolzen sind, wo die gebogenen Schenkel in die gerade aufsteigenden Äste übergehen; die senkrechten Röhre tragen oben zum Auffangen der gasförmigen Zersetzungsprodukte Hähne; zum Füllen des Apparates und zum Niveauausgleich ist am tiefsten Punkt des U-Rohres ein senkrechtes Steigrohr mit kugelförmiger Erweiterung angeschmolzen (Fig. 6). Füllt man die senkrechten Schenkel ganz mit der verdünnten Schwefelsäure und legt zwei bis drei Akkumulatoren an die Elektroden, so bemerkt man nach kurzer Zeit, daß sich an derjenigen Platinelektrode, die mit dem braunen $+$ -Pol der Batterie verbunden ist, doppelt so viel Gas abscheidet als an der anderen, mit dem metallischen $-$ -Pol verbundenen. Hat sich genügend Gas angesammelt, so prüft man das kleinere Gasvolumen bei vorsichtigem Öffnen des Hahnes mit dem glimmenden Span: dieser brennt hell auf, es hat sich also Sauerstoff abgeschieden. Bringt man den nunmehr brennenden Span über den anderen Hahn und öffnet vorsichtig, so brennt das austretende Gas mit schwach leuchtender, bläulicher Flamme. Wir haben es also mit einem neuen, brennbaren Gase zu tun, das man nach seiner Muttersubstanz, dem Wasser, Wasserstoff oder Hydrogenium¹⁾, abgekürzt H, genannt hat. Andere Methoden, Wasserstoff zu gewinnen, werden wir S. 43 u. 101 kennenlernen.



¹⁾ ὕδωρ = hydor = Wasser, γεννάειν = gennaein = erzeugen; aus Wasser erzeugt oder Wasser erzeugend.

G a s e.

Sehr wichtig ist, daß sich die Volumina Wasserstoff und Sauerstoff, die aus dem Wasser frei werden, genau wie 2 : 1 verhalten. Mischt man umgekehrt 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff und vereinigt sie durch Hindurchschlagenlassen eines Funkens oberhalb von 100° zu Wasser, so entstehen (unter Explosion!) genau 2 Volumina Wasserdampf.

Diese Erscheinung, daß sich Gase nach einfachen Volumverhältnissen miteinander verbinden, ist allgemein: 1 Volumen Wasserstoff verbindet sich mit 1 Volumen Chlorgas zu 2 Volumina gasförmigem Chlorwasserstoff, 2 Volumina Ammoniak geben beim Zersetzen 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumina Wasserstoff. Da sich die Elemente nur nach ganzen Atomen miteinander vereinigen können und die Anzahl der sich verbindenden Atome verschiedener Elemente sich wie einfache ganze Zahlen verhält (s. die einleitenden Abschnitte), so folgt logisch, daß die Anzahl der Gasatome, die unter gleichen äußeren Bedingungen in gleichen Volumina enthalten sind, ebenfalls im Verhältnis von einfachen ganzen Zahlen stehen müssen. Da aber die Erfahrung lehrt, daß jene einfachen Volumverhältnisse nicht nur bei elementaren Gasen wie Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor auftreten, sondern auch bei den Verbindungen wie Wasserdampf, Ammoniak und Chlorwasserstoff, so darf man nicht von Atomen sprechen, denn Atome gibt es nur bei Grundstoffen oder Elementen, vielmehr müssen wir sagen: die Anzahl Molekeln, die unter gleichen äußeren Bedingungen in gleichen Volumina enthalten sind, müssen sich wie einfache ganze Zahlen verhalten, wo unter „Molekel“ die kleinste existenzfähige Menge einer Verbindung oder eines Grundstoffes verstanden ist. Theoretisch liegt natürlich die noch einfachere Möglichkeit vor, daß die Anzahl der Molekeln in gleichen Gasvolumina gleich ist.

Nun zeigen alle Gase, sobald sie nur genügend weit von ihrem Kondensationspunkt, d. h. dem Siedepunkt der Flüssigkeit entfernt sind, gegen Druck und Temperatur gleiches Verhalten: Bei verdoppelttem Druck geht das Volumen jedes Gases auf genau die Hälfte zurück, bei halbem Druck dehnt sich jedes Gas auf das doppelte Volumen aus, jedes Gas dehnt sich bei einer Temperatursteigerung um 1°C um $\frac{1}{273}$ seines Volumens bei 0° aus¹⁾. Diese verblüffende Einfachheit in den Beziehungen der Volumina aller Gase zu Druck und Temperatur hat den italienischen Naturforscher Amadeo Avogadro 1811 zu der Theorie geführt, daß auch die Beziehung zwischen der Anzahl der

¹⁾ Diese Gesetze sind sogenannte Grenzgesetze; sie gelten streng nur bei sehr kleinen Drucken und höheren Temperaturen; je näher man der Kondensation kommt, d. h. wenn das Gas zum Dampf wird, desto größer werden die Abweichungen. Selbst für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff lassen sich bei genauen Messungen unter Atmosphärendruck und bei Zimmertemperatur kleine Abweichungen konstatieren, die aber nur Bruchteile eines Promille betragen: wir können sie hier vernachlässigen!

Molekeln und dem Volumen die einfachst mögliche ist, nämlich, daß unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen in gleichen Volumina die gleiche Anzahl von Molekeln Gas enthalten ist. Wie groß eine Molekel Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor ist, d. h. aus wieviel Atomen eine Molekel jener elementaren Gase besteht, werden wir später sehen, ebenso werden wir die Gasgesetze zahlenmäßig erst später behandeln.

Diese Avogadrosche Theorie gehört zu den wichtigsten Grundlagen der gesamten Chemie und Physik. Sie hilft uns, wenn wir das Molekulargewicht eines Gases als Ausgangspunkt willkürlich festsetzen, das Molekulargewicht jedes anderen Gases auf die einfachste Weise abzuleiten. Eine kurze Überlegung ergibt, daß sich die spezifischen Gewichte zweier Gase wie ihre Molekulargewichte verhalten müssen. In 1 Liter Sauerstoff seien n Molekeln vorhanden, sein Molekulargewicht (= Gewicht einer Molekel) sei M_0 , das Gewicht von 1 Liter Sauerstoff L_0 ; nun enthält 1 Liter eines Gases vom Molekulargewicht X nach Avogadro ebenfalls n Molekeln, sein Litergewicht sei L_x , dann gelten die Gleichungen

$$L_0 = n \cdot M_0,$$

$$L_x = n \cdot M_x;$$

also ist

$$M_x = \frac{L_x}{L_0} \cdot M_0.$$

Von dieser Gleichung werden wir bald Gebrauch machen.

Wasser II. Physikalische Eigenschaften.

Reines, nicht durch Sinkstoffe oder Algen verunreinigtes Wasser hat eine schwach blaue Eigenfarbe, die aber nur in dicken Schichten in Erscheinung tritt. Durch suspendierte Fremdstoffe (Ton, Schlamm) kann die Farbe über blaugrün und grün bis zu weiß verändert werden (Gletscherbäche), durch organische Stoffe (wie Huminsäure) kann die Farbe braun bis schwarz werden (Moorwasser). Unterhalb von 0° ist reines Wasser nur in festem Zustand stabil, doch kann man es bei vorsichtigem Abkühlen auch unter 0° flüssig erhalten (unterkühltes Wasser). Während normalerweise ein Stoff im festen Aggregatzustand ein kleineres Volumen einnimmt als im flüssigen, ist beim Wasser anomalerweise das umgekehrte der Fall. 1 ccm Wasser von 0° gibt 1,0907 ccm Eis. Diese Ausdehnung ist geologisch wichtig: friert das in die Spalten der Gesteine eingedrungene Wasser, so werden Gesteinstücke abgesprengt (Bildung von Schutthalden am Fuße von Felswänden, Abtragen der Gebirge); aus demselben Grunde fällt frischer Mörtel beim Gefrieren von der Wand ab.

Auch sonst ist das Wasser eine anomale Flüssigkeit: statt sich mit steigender Temperatur regelmäßig und in steigendem Maße auszudehnen, wie es andere Flüssigkeiten tun, tritt beim Erwärmen von 0° aufwärts

zunächst eine schwache Kontraktion ein; erst oberhalb von 4° dehnt sich das Wasser regelmäßig aus, besitzt aber zunächst einen abnorm kleinen Ausdehnungskoeffizienten. Da das Wasser bei 4° seine größte Dichte und keinen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, hat man das Wasser von 4° benutzt, um die willkürlichen Einheiten für Gewicht und Länge bzw. Volumen miteinander in Beziehung zu setzen: Die Einheit des Gewichts (1 g) ist die Masse des Einheitswürfels Wasser (1 ccm) von 4° , im luftleeren Raume gewogen. Die Existenz des Dichtemaximums bei 4° und die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren sind biologisch von großer Wichtigkeit: kühlt ein Gewässer sich ab, so sinkt die oberste Schicht, wenn sie 4° erreicht hat, als schwerer wie die darunterliegende in die Tiefe, und Eisausscheidung kann erst einsetzen, wenn die gesamte Wassermasse unter 4° abgekühlt ist; das sich bildende Eis bleibt an der Oberfläche. Also wird das Gewässer, wenn es einigermaßen tief ist, nur bei abnormer Kälte bis auf den Boden gefrieren und die Seetiere frieren nicht ein. Da Salzzusatz den Gefrierpunkt des Wassers (vgl. S. 49) und die Temperatur des Dichtemaximums erniedrigt, gilt mit kleiner Temperaturverschiebung das Gesagte auch für das Meer.

Der Dampfdruck des Wassers, der bei 0° nur 4,58 mm beträgt, steigt mit steigender Temperatur immer stärker. Die Temperatur, wo er 760 mm ist, d. h. wo das Wasser unter normalem Atmosphärendruck siedet, nennen wir laut Definition 100° . Die Verdampfungswärme des Wassers ist groß, bei 100° 539 cal pro Gramm, was für Dampfmaschinen von Wichtigkeit ist. Ebenso ist aus hier nicht zu erörternden Gründen die spezifische Wärme des Wassers, d. h. die Wärmemenge, die man 1 g Wasser zuführen muß, um es um 1°C zu erwärmen, groß. Sie ist außerdem abnormerweise von der Temperatur ziemlich unabhängig. Man benötigt die gleiche Wärmemenge, um 1 g Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen, wie um 100 g Wasser von Zimmertemperatur um 1° zu erwärmen. Auch für die Wärmemessungen hat man das Wasser als „Bezugssubstanz“ gewählt: man nennt die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 g Wasser von $14,5$ auf $15,5^{\circ}\text{C}$ zu erwärmen, eine Grammkalorie (cal), die tausendfache Menge eine Kilokalorie (kcal). Letztere Größe ist die technische Wärmeinheit (WE).

Das Wasser ist für eine große Anzahl von Substanzen ein gutes Lösungsmittel, reines Wasser kommt daher in der Natur kaum vor; das reinste ist Regenwasser, das man durch Filtrieren von dem aus der Luft niedergeschlagenen Staub gereinigt hat. Sobald das Regenwasser auf den Erdboden gelangt, in die Tiefe versinkt, löst es aus dem Erdreich und den Gesteinen Salze und Zerfallsprodukte von Organismen auf. Daher ist Quellwasser, Bachwasser, Flußwasser und Grundwasser stets durch gelöste Stoffe verunreinigt. Versetzt man Leitungswasser mit einem Tropfen salpetersaurem Silber (vgl. die Prüfung des durch Hitze zersetzten chloresäuren Kalis, S. 26), so erhält man sofort, je nach dem Kochsalzgehalt des Wassers, eine mehr oder weniger starke milchweiße Trübung, ähnlich kann man mit einem anderen Salz, Bariumchlorid,

nachweisen, daß das Leitungswasser kleinere oder größere Mengen von Salzen der Schwefelsäure, wie Gips, gelöst enthält. Das Wasser verdunstet bei seinem erheblichen Dampfdruck über allen Oberflächen, besonders dem Meere und größeren Binnenseen; in den höheren, kälteren Regionen der Atmosphäre, namentlich an unvermittelt aufsteigenden Waldgebirgen, kondensiert sich der Wasserdampf zu Nebeltröpfchen (Wolkenbildung) und fällt als Regen wieder herab, versickert, kommt als Quellwasser wieder zutage und fließt den tiefsten Stellen der Erdoberfläche, dem Meere, mit etwas gelösten Salzen beladen, wieder zu. „Vom Himmel kommt es, zum Himmel steigt es, und wieder nieder zur Erde muß es, ewig wechselnd.“ Bei diesen Wanderungen, die nun viele Hunderte von Millionen von Jahren andauern, seit die Erdoberfläche unter 100° abgekühlt ist, verwittert, zersetzt das Wasser das Gestein, laugt es aus und transportiert das Gelöste, soweit nicht die Ackerkrume es zurückhält (s. Kali, S. 236), zum Meer, wo sich die löslichen Stoffe der Erdoberfläche (Kochsalz, Kali-, Magnesium- und Calciumsalze) anreichern. Das Gelöste bleibt beim Verdunsten zurück, das Wasser wandert wieder und löst von neuem.

Um ganz reines Wasser herzustellen, muß man es erwärmen, bis es einen so großen Dampfdruck besitzt, daß es den Atmosphärendruck überwinden kann (siedet), den Dampf kondensiert man durch Wasserkühlung und fängt ihn auf; d. h. man destilliert es (vgl. S. 20). Arbeitet man im großen, so wird man aus Sparsamkeitsgründen dafür sorgen, daß die Kondensationswärme des Dampfes nicht ungenützt verlorengeht: man wird also mit wenig Kühlwasser auszukommen versuchen und das erwärmte Kühlwasser in die Destillierblase strömen lassen. Das so destillierte Wasser enthält stets noch Gase und flüchtige Stoffe gelöst, wie Ammoniak oder Kohlensäure; sollen auch diese entfernt werden, so destilliert man mehrmals und setzt dem Wasser in der Blase nichtflüchtige Stoffe zu, die die erwähnten Fremdkörper festhalten oder zerstören.

Flußwasser, Seewasser und Wasser aus geringer Tiefe enthält außer gelöster Luft und Kohlensäure, die ihm den erfrischenden Geschmack verleihen, und gelösten Salzen auch reichliche Mengen von Bakterien, schädliche und unschädliche. Von ihnen muß das Wasser durch sorgfältige Lüftung und Filtration durch Sandschichten oder chemisch durch Desinfektionsmittel wie Chlor, Chlorkalk oder Ozon befreit werden. Hiervon wird bei den betreffenden Stoffen die Rede sein. Die für den technischen Gebrauch des Wassers in Dampfmaschinen unbequemsten Verunreinigungen (namentlich doppeltkohlensaurer Kalk), die beim Erhitzen zu der schädlichen Bildung von Kesselstein führen, werden später bei der Kohlensäure und beim Kalk behandelt werden.

Zusammensetzung und Formel des Wassers.

Um die Zusammensetzung des Wassers nach Gewicht zu ermitteln, könnte man die bei der Elektrolyse frei werdenden Gase gesondert auffangen und zur Wägung bringen; das ist aber unbequem, da man große

Volumina Gas wägen müßte; denn 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck erst etwa 90 mg. Auch würde der Versuch infolge kleiner, sekundärer Störungen an den Elektroden nicht sehr genau sein. Um die genaue Zusammensetzung des Wassers ohne alle Wägungen von Gasen zu bestimmen, hat man folgenden Umweg eingeschlagen: ein dem Platin ähnliches, seltenes Metall, das Palladium, nimmt im festen Zustand große Mengen Wasserstoff auf und gibt sie beim Erhitzen wieder ab. Wägt man also mit Wasserstoff beladenes Palladium vor und nach dem Erhitzen, so erhält man aus der Differenz bequem und fehlerfrei das Gewicht von Wasserstoff. Der Sauerstoff wird ebenfalls nicht als Gas in elementarer Form gewogen, sondern in chemischer Bindung an Kupfer als schwarzes, festes, fein gekörntes Kupferoxyd. Leitet man Wasserstoffgas über Kupferoxyd, das man in einem Porzellanschiffchen in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt, so nimmt es dem Kupferoxyd den Sauerstoff und verbindet sich mit ihm zu Wasser. Dieses kann man der Vollständigkeit halber auffangen; es gibt eine Reihe von festen und flüssigen Stoffen, wie Chlorcalcium, gebrannten Kalk, Phosphor-pentoxyd und konzentrierte Schwefelsäure, die jede Spur Wasser begierig aufnehmen. Beim Erhitzen auf dunkle Rotglut bemerkt man, daß sich die schwarze Farbe des Kupferoxyds ins Rötliche verändert und daß sich im hinteren, kühleren Ende des Rohres Wassertröpfchen kondensieren. Es findet die Umsetzung statt: Kupferoxyd + Wasserstoff = Kupfer + Wasser. Das Kupferoxyd oxydiert den Wasserstoff zu Wasser, der Wasserstoff reduziert das Oxyd zu Metall. Oxydieren heißt mit Sauerstoff verbinden, Reduzieren Sauerstoff entziehen. Einem Reduktionsvorgang ist stets ein Oxydationsvorgang „gekoppelt“.

Die genauesten Versuche der beschriebenen Art haben ergeben, daß, wenn das Palladium 1,0000 g Wasserstoff abgibt, das Kupferoxyd 7,940 g Sauerstoff verliert und 8,940 g Wasser entstehen. 100 g Wasser enthalten also 11,19 g Wasserstoff und 88,81 g Sauerstoff. Setzt man aus praktischen Gründen (vgl. S. 17) das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,000, so berechnet sich aus obigen Zahlen nach einem einfachen Regeldetri-Ansatz, daß sich 16 g Sauerstoff mit 2,016 g Wasserstoff verbinden. Diesen gewichtsanalytischen Befund wollen wir mit dem volumenometrischen, daß 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasserdampf geben, kombinieren. Da nach Avogadro (vgl. S. 31) in gleichen Volumina die gleiche Anzahl von Molekeln enthalten sind, können wir schreiben:

2 Mol. H + 1 Mol. O geben 2 Mol. Wasserdampf. Also ist in 1 Mol. Wasserdampf $\frac{1}{2}$ Mol. O und 1 Mol. H enthalten. Da nun aber in 1 Mol. Wasserdampf mindestens 1 Atom O enthalten sein muß, denn Atome sind ja nicht teilbar, ist die einfachste Annahme:

1 Mol. Wasserdampf	enthält	1 Atom	O,
1 „ Sauerstoff	„	2 Atome	O, analog
1 „ Wasserdampf	„	2 „	H,
1 „ Wasserstoff	„	2 „	H;

mithin hätte Wasserdampf die Formel H_2O , Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 ¹⁾. Da sich 16 g O mit 2,016 g H verbinden, ist das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1,008, das Molekulargewicht des Sauerstoffs $32,000 = \text{O}_2$.

Molekular- und Atomgewicht und Anwendungen auf Luft.

Das Molekulargewicht jedes Stoffes können wir leicht finden, wenn wir seine Gas- oder Dampfdichte bestimmen können und mit der von Sauerstoff unter gleichen Bedingungen vergleichen, wobei wir das Molekulargewicht des Sauerstoffs = 32 setzen: $M_x = 32 \cdot L_x : L_0$ (vgl. S. 31). Da 1 Liter O_2 bei 0° und 760 mm Druck 1,429 g wiegt, vereinfacht sich obige Gleichung, wenn man L_x ebenfalls auf 0° und 760 mm umrechnet, zu $M_x = L_x \cdot 22,4$. Berücksichtigt man, daß auch Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck den Gasgesetzen nicht ganz streng gehorcht, und korrigiert für die kleine Abweichung vom Idealgase, so ergibt sich, daß 32 g O_2 bei den Normalbedingungen 22,41 Liter einnehmen; 22,41 Liter sind also bei Normalbedingungen das Volumen von jedem idealen Gas, wenn man so viel Gramm nimmt, wie sein Molekulargewicht beträgt. Diese Menge nennt man ein Gramm-Molekül oder kürzer ein Mol.

Da 1 Liter Wasserstoff bei den Normalbedingungen 0,08987 g wiegt, ergibt sich das Gewicht von einem Mol zu $22,41 \times 0,08987 = 2,014$ g. Die kleine Differenz gegen den aus der Zusammensetzung des Wassers abgeleiteten Wert 2,016 rührt daher, daß auch der Wasserstoff (sehr kleine) Abweichungen von den idealen Gasgesetzen zeigt. Der Wert 2,016 ist genauer. Da 1 Liter Stickstoff unter obigen Bedingungen 1,2505 g wiegt, ist sein Molekulargewicht $22,41 \times 1,2505 = 28,02$. Nimmt man an, daß auch beim Stickstoff ein Molekül aus 2 Atomen besteht, so wäre sein Atomgewicht 14,01. Diese Annahme wäre erst zu beweisen, sie folgt analog wie beim Wasserstoff und Sauerstoff aus der Tatsache, daß 2 Vol. Ammoniak 1 Vol. Stickstoff geben. Wenn Luft eine (leicht, schon durch ein Streichholz zersetzbare) chemische Verbindung wäre, müßten die Volumina Stickstoff und Sauerstoff, die in der Luft nebeneinander vorhanden sind, in einfachen Zahlenverhältnissen stehen. Das ist nicht der Fall, denn auf rund 21 Vol. O_2 kommen rund 78 Vol. Stickstoff (1 Vol.-Proz. ist ja Argon); 78:21 gibt aber kein rationales Verhältnis. Ferner müßten die Gewichtsprocente Stickstoff und Sauerstoff im Verhältnis der Atomgewichte 16 und 14,008 oder einfacher Multipla stehen. Auch das ist nicht der Fall; die chemische Analyse und die Volumverhältnisse bekräftigen also die Schlußfolgerung aus dem physikalischen Befund des inkonstanten Siedepunkts: Luft ist ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und von Edelgasen, namentlich Argon. Von einem Molekulargewicht der Luft kann man also nicht sprechen, höchstens von einem mittleren Molekulargewicht. Dies be-

¹⁾ Wir werden diese wichtige Überlegung beim Chlorwasserstoff, wo die Volumverhältnisse noch einfacher sind, nochmals anstellen (S. 73)!

rechnet sich aus dem Litergewicht bei Normalbedingungen, 1,293 (vgl. S. 24), zu $22,41 \times 1,293 = 28,98$, also rund 29, d. h. zwischen dem des Stickstoffs (28) und des Sauerstoffs (32) stehend; es liegt dem des Stickstoffs näher, da Luft dem Volumen nach zu fast $\frac{4}{5}$ aus Stickstoff besteht.

Da das Litergewicht des atmosphärischen Stickstoffs, d. h. des Rückstandes der Luft nach Entfernung des Sauerstoffs unter Normalbedingungen 1,2572 g wiegt, ist sein (mittleres) Molekulargewicht 28,17, also wesentlich höher als das des chemisch gewonnenen Stickstoffs 28,02. Das rührt daher, daß die Hauptverunreinigung des atmosphärischen Stickstoffs, das Argon, ein Molekulargewicht von fast genau 40 hat. Daß beim Argon und seinen Verwandten, wie dem Helium, Molekular- und Atomgewicht gleich sind, also die Atome dieser indifferenten Gase, die nicht imstande sind, mit anderen Atomen Verbindungen einzugehen, sich auch nicht untereinander verbinden, ist eine Tatsache, die sicher festgestellt ist, doch brauchen wir auf die Ableitung nicht einzugehen. Betont sei zum Schluß, daß man es auch bei den Elementen fast ausnahmslos nur mit Molekeln, nicht mit Atomen zu tun hat, und daß man das Molekulargewicht jedes verdampfenden Stoffes leicht finden kann.

Gasgesetze und Anwendungen.

Alle idealen Gase verändern bei Druckveränderungen, Konstanz der Temperatur vorausgesetzt, ihr Volumen so, daß das Produkt aus Druck und Volumen konstant bleibt: $p \cdot v = konst$, oder $p \cdot v = p_0 \cdot v_0$ (Gesetz von Boyle-Mariotte). Bei konstantem Druck, aber veränderter Temperatur wächst das Volumen jedes idealen Gases pro Grad Celsius um $1/273 = 0,00367$ des Volumens bei 0° ; $v_t = v_0 (1 + t/273)$ oder $v_t = v_0 \frac{(273 + t)}{273}$ oder $v_t : v_0 = (273 + t) : 273$. Bei -273°C würde also $v_t = 0$ werden, d. h. das Gas würde verschwinden. Das ist eine Extrapolation, d. h. eine im Grunde wertlose Voraussage über ein experimentell nicht erreichtes Temperaturgebiet. Jedes Gas, selbst die am schwersten zu verflüssigenden, Wasserstoff und Helium, werden schon bei etwas höheren Temperaturen als -273°C flüssig und fest. Zählt man die Temperatur nicht von der willkürlichen Temperatur 0°C an, sondern von -273° an, so spricht man von „absoluter Temperatur“, die man T schreibt. Die Volumina jedes idealen Gases sind also bei konstantem Druck, aber variabler Temperatur den absoluten Temperaturen proportional: $v_T : v_0 = T : 273$. (Gesetz von Gay Lussac-Humboldt.) Kombiniert man beide Gesetze, so folgt: $p \cdot v = p_0 \cdot v_0 \cdot T/273$. Als p_0 , den Normaldruck, rechnet man eine Atmosphäre. Bezieht man obiges Gesetz nun nicht auf 1 g oder eine andere beliebige Einheit, sondern auf 1 Mol Gas, so wird v_0 , das Volumen von 1 Mol bei Normalbedingungen, für alle Gase gleich groß, nämlich 22,41 Liter, und das Gesetz erhält eine quantitativ für alle idealen Gase gültige Form. Es

ist üblich, in diesem Falle das Volumen V und den Druck P zu schreiben:

$$P \cdot V = \frac{P_0 \cdot V_0}{273} \cdot T. \quad \text{Der Ausdruck } \frac{P_0 \cdot V_0}{273} \text{ wird dann zu einer von}$$

Druck und Temperatur unabhängigen, allgemeinen Naturkonstanten, der „Gaskonstanten“, die man R nennt, und das Gesetz

$$P \cdot V = R \cdot T$$

wird ein allgemeines Naturgesetz, in dem R je nach den gewählten Einheiten verschiedene Zahlenwerte annimmt. Da das Produkt $P \cdot V$ der Arbeit entspricht, die man leistet, wenn man den Druck P über das Gasvolumen V überwindet, hat das Produkt $R \cdot T$ ebenfalls die Dimension einer Arbeit, einer Energiemenge, einer Wärmemenge usw. (vgl. S. 3). Rechnet man die Arbeit nach Literatmosphären, so wird $P \cdot V = \frac{22,41}{273} \cdot T = 0,0821 \cdot T$, rechnet man nach C.G.S.-Einheiten (Erg),

so ist zu berücksichtigen, daß 1 Atmosphäre = $76 \times 13,60 \times 980,6 = 1\,013\,250$ abs. Einheiten und 1 Liter = 1000 ccm ist; also wird $P \cdot V = 1000 \times 1\,013\,250 \times 0,0821 \times T = 83\,190\,000 \times T$; in Joule, der bequemerer Einheit, da 1 Joule = 10^7 Erg ist, $P \cdot V = 8,319 \cdot T$.

Rechnet man nach Grammkalorien, so wird nach S. 4 $P \cdot V = \frac{8,319}{4,184} T = 1,987 \cdot T$. Letztere Zahl ist für alle chemischen Berechnungen die wichtigste und meist auch die bequemste, wir werden sie des öfteren anzuwenden haben (z. B. S. 40, 49 und 99, Anm. 2).

Die Gasgesetze wollen wir benutzen, um kurz die einfachsten Methoden der Gas- und Dampfdichtebestimmung, die also zu den Molekulargewichten führen, zu behandeln.

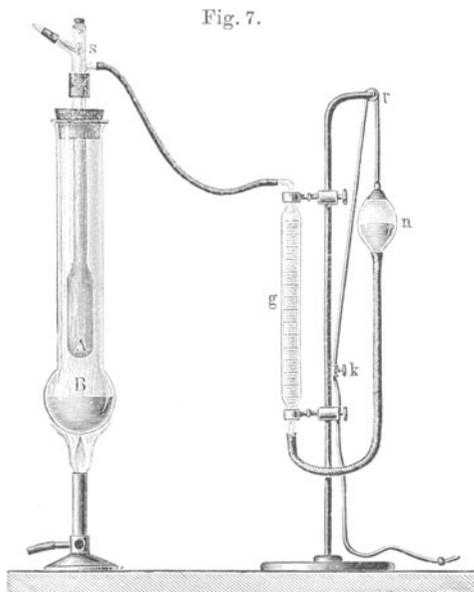
Gas- und Dampfdichtebestimmung.

Man könnte die Dichten der Gase und Dämpfe wie die der festen und flüssigen Körper auf Wasser als Einheit beziehen, dann erhält man unbequem kleine Zahlen, nämlich ein Tausendstel des Litergewichtes, also, immer bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck, für Sauerstoff 0,001429, für reinen Stickstoff 0,0012505, für Luft 0,001293, für Wasserstoff 0,00008987. Bequemer bezieht man auf Luft oder auf Sauerstoff als Einheit, wobei man den Vorteil hat, daß man nicht auf die Normalbedingungen zu reduzieren braucht, falls man das gleiche Volumen Luft oder Sauerstoff unter den gleichen Druck- und Temperaturbedingungen wägt. Das Molekulargewicht erhält man durch Multiplikation der Verhältniszahl mit 28,98, wenn man auf Luft bezogen hat, bzw. durch Multiplikation mit 32,000, wenn man Sauerstoff als Bezugs-substanz gewählt hat.

Ein mit zwei gut eingeschliffenen Glashähnen versehenes Kölbchen von rund 120 ccm möge vollständig luftleer gepumpt 37,6251 g wiegen, mit Luft gefüllt 37,7760 g, mit Kohlensäure gefüllt 37,8553 g. Dann ist das Gewicht der Kohlensäure $37,8553 - 37,6251 = 0,2302$ g, das des Luftinhaltes $37,7760 - 37,6251 = 0,1509$ g. Die Dichte der Kohlensäure, auf Luft als Einheit bezogen, ist also $0,2302 : 0,1509 = 1,526$ und das Molekulargewicht der Kohlensäure $1,526 \times 28,98 = 44,2$.

Hat man Dämpfe zu untersuchen, so muß man bei höheren Temperaturen arbeiten. Alsdann führt man den Versuch und die Berechnung anders durch.

Die bequemste, wenn auch nicht die genaueste Methode ist die von Victor Meyer ersonnene (Fig. 7). Ein Glasrohr, das sich unten birnenförmig erweitert und ein seitliches Ansatzrohr trägt, wird durch einen Kork in siedendem Wasser (oder bei höherer Temperatur im Dampf einer anderen Flüssigkeit) gehalten. Die Temperatur muß so hoch sein, daß sie den Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz um mehrere Grade übersteigt. Das seitliche Rohr führt zu einem Meßgefäß, in dem man die von der siedenden Substanz verdrängte Luft auffängt und ihr Volumen (nebst Temperatur und Druck) ab-



Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer.

liest. Die Substanz wird in einem kleinen Fläschchen abgewogen, das man, wenn die Heizflüssigkeit eine Weile gesiedet hat und sich im Apparat ein konstanter Temperaturabfall eingestellt hat, in das Rohr fallen läßt. Die Substanz muß rasch verdampfen, so daß zum seitlichen Rohr nur Luft, kein beigemischter Dampf entweicht. Man habe 0,290 g Chloroform abgewogen, die beim Verdampfen so viel Luft aus dem Apparat verdrängen, daß man (über Wasser als Sperrflüssigkeit) bei 746,5 mm Druck und 18,3° C 60,0 ccm Luft erhält. Welches Volumen würde die Luft bei 0° 760 mm und Trockenheit einnehmen? Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Wasser bei 18,3° einen Sättigungsdruck von 15,8 mm besitzt, der nach bekannten physikalischen Gesetzen vom Gesamtdruck 746,5 mm abzuziehen ist. Der Druck der Luft ist also $746,5 - 15,8 = 730,7$ mm. Unter Anwendung der Gasgesetze wäre das

Volumen der Luft bei 760 mm $\frac{60,0 \cdot 730,7}{760}$ und bei 0° und 760 mm $\frac{60,0 \cdot 730,7 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 18,3)}$ = 54,1 ccm. Das wäre zugleich das Volumen, das 0,290 g Chloroformdampf unter Normalbedingungen einnehmen würden, denn der Chloroformdampf hat das gleiche Volumen Luft aus dem Apparat ausgetrieben. Um das Molekulargewicht des Chloroforms zu erhalten, braucht man nur zu berechnen, welches Gewicht Chloroform man hätte anwenden müssen, um 22,41 Liter Luft zu erhalten:

$$\frac{x}{22,41} = \frac{0,290}{0,0541}; \quad x = \frac{22,41 \cdot 0,290}{0,0541} = 120,1.$$

Nernst hat die Methode für sehr hohe Temperaturen umgearbeitet, indem er statt eines Glasrohres mit siedender Flüssigkeit ein kleines, elektrisch geheiztes Rohr aus Platin oder dem noch höher schmelzenden Iridium anwandte. So konnte er mit Hilfe einer fein durchgearbeiteten Mikroapparatur auch die Molekulargewichte von Metallen und von festen Salzen bestimmen. Er und seine Schüler fanden z. B. für Silber 108, für Quecksilber 208, für Kochsalz 58,2. Bei den Metaldämpfen ist Molekular- und Atomgewicht gleich, vgl. die Atomgewichte S. 197 und 202.

Bei allen gasförmigen oder verdampfbaren Verbindungen kann man also das Molekulargewicht leicht bestimmen. Anders ist es mit dem Atomgewicht, wo man wie beim Wasserstoff am besten genaue analytische Daten mit Gasdichtebestimmungen kombiniert.

Eine einfache, prägnante Definition des Atomgewichtes ergibt sich aus dem leichter zugänglichen Begriff Molekulargewicht: „Das Atomgewicht eines Elementes ist die kleinste Menge, die sich in einem Mol findet.“ In der Tat hat man in keinem Mol irgend einer einfachen oder komplizierten Wasserstoffverbindung weniger als 1,008 g Wasserstoff oder 14,008 g Stickstoff angetroffen, so daß man diese Werte bis zum Beweise des Gegenteils als die Atomgewichte der betreffenden Elemente annehmen wird, wobei man, wie wiederholt werden mag, dem Sauerstoff von vornherein willkürlich das Atomgewicht 16,000 gibt.

Wasser III. Knallgas. — Katalysatoren.

Wir elektrolysieren (angesäuertes) Wasser in einem einfacheren Apparat, bei dem die Elektroden nicht in getrennten Schenkeln angebracht sind, sondern das Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff aus einer Öffnung zusammen entweicht. Leitet man die Gasblasen in Seifenwasser und bringt an eine solche Seifenblase eine Flamme, so explodiert sie mit lautem Knall; das Gasgemisch nennt man darum „Knallgas“. Die beiden Gase vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung zu Wasser bzw. Wasserdampf. Die Wärme hat man vorher in Form von elektrischer Arbeit als Spannung und Elektrizitätsmenge oder Volt-Amper-Sekunden zur Zersetzung des Wassers aufgewendet. Die plötzliche, starke Temperaturerhöhung dehnt die Luft gewaltsam aus und diese starke, abrupte Luftwelle, die sich mit größerer Geschwindigkeit als gewöhnlicher Schall fortpflanzt, empfinden wir in unserem Ohr als Knall.

Ein mit Knallgas gefülltes, geschlossenes Glasgefäß, in dem man die Explosion durch einen überspringenden Induktionsfunken einleitet, wird durch die Explosion zertrümmert und kann gefährliche Verletzungen hervorrufen. Auch wenn sich Wasserstoff mit Luft mischt — und der leichte Wasserstoff diffundiert leicht aus einem Gefäß, auch wenn die Öffnung nach unten gerichtet ist —, können durch eine Flamme oder durch einen Funken solche Explosionen entstehen. Da 1 Vol. Wasserstoff $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff zur Verbrennung benötigt, und 1 Vol. Sauerstoff rund 5 Vol. Luft entsprechen, ist die gefährlichste Mischung 1 Vol. Wasserstoff + 2,5 Vol. Luft. Wir haben manches Zeppelinluftschiff auf diese Weise verloren. In Amerika, wo man aus verschiedenen Quellen Gase gewinnt, die beträchtliche Mengen des inaktiven Elementes Helium (Mol.-Gew. 4,00, vgl. S. 16) enthalten, benutzt man zur Füllung von Luftfahrzeugen ein auch bei Luftzutritt nicht explosionsfähiges Gemisch aus Wasserstoff und Helium. Da

Helium doppelt so schwer ist als Wasserstoff (Litergewicht bei 0°, 760 mm 0,178 g), verliert man zwar etwas an Auftrieb, der pro Mol He 29 — 4, pro Mol H₂ 29 — 2 ist, gewinnt aber viel an Sicherheit.

Mischt man die Gase Wasserstoff und Sauerstoff, die man getrennt entwickelt oder einzeln aus Stahlflaschen entnimmt, mittels eines A-förmigen Metallrohres erst kurz vor der Zündung, so entsteht eine gefahrlose, aber außerordentlich heiße Flamme, das „Knallgasgebläse“, das man zum Zusammenschweißen von Eisenstücken („Autogene Schweißung“) oder auch bei veränderter Benutzung (Überschuß von Sauerstoff nach dem Anwärmen mit der Knallgasflamme) zum Zerschneiden von Eisenplatten benutzt („Autogenes Schneiden“). Verbrennt man 1 Mol Wasserstoff im offenen Kalorimeter zu flüssigem Wasser, so werden bei Zimmertemperatur 68,34 kcal frei. Läßt man die gleiche Menge Gas in einer in ein Kalorimeter versenkten Stahlbombe mit Sauerstoff explodieren, so werden unter sonst ganz gleichen Bedingungen nur 67,48 kcal entwickelt. Woher dieser Unterschied? Die Antwort gibt das allgemeine Gasgesetz $P \cdot V = R \cdot T$. Im offenen Kalorimeter verschwinden nach der Gleichung $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = \text{flüss. } H_2O$, da das Volumen von 1 Mol flüssigen Wassers (18 ccm) gegen die verschwindenden Gasmengen ($1,5 \times 22\,400 \times 291 : 273 = 35\,800$ ccm) gar nicht in Betracht kommt, $1\frac{1}{2}$ Mole Gas. Luft stürzt nach und leistet dabei die Kompressionsarbeit $1\frac{1}{2} \times P \cdot V$, da ja P den Atmosphärendruck und V das Volumen von 1 Mol Gas bedeutet. $1\frac{1}{2} P \cdot V = 1\frac{1}{2} R \cdot T = 1\frac{1}{2} \cdot 1,987 \cdot (273 + 18) = \text{rund } 3 \times 291 = 873 \text{ cal} = 0,87 \text{ kcal}$. In die geschlossene Bombe kann die Luft nicht nachtreten, so daß 0,87 kcal pro Mol H₂ weniger erhalten werden. Also müßte der Unterschied zwischen beiden Wärmetönungen 0,87 kcal sein; beobachtet wurden 68,34 — 67,48 = 0,86 kcal! (Zugleich ein guter zahlenmäßiger Beweis für das Gesetz von der Erhaltung der Energie!)

Ähnliche Überlegungen muß der Heiztechniker und namentlich der mit Gasmaschinen arbeitende Ingenieur des öfteren anstellen.

Da die Reaktion Knallgas \rightarrow Wasser mit starker Wärmeentwicklung, die Zersetzung des Wassers zu Knallgas unter starker Wärmebindung verläuft, müßte nach dem Le Chatelierschen Satz (S. 8) Wasser bei hohen Temperaturen zerfallen, denn bei hohen Temperaturen überwiegen die Wärme verbrauchenden Reaktionen. In der Tat gelingt es, Wasser bei hohen Temperaturen rein thermisch zu zersetzen; je höher die Temperatur, desto größer sind die Knallgasmengen, die mit Wasserdampf im Gleichgewicht stehen. Messungen im Nernstschen Laboratorium nach ganz verschiedenen Methoden haben folgende Dissoziationsgrade des Wassers ergeben (s. nebenstehende Tabelle).

Je tiefer die Temperatur ist, desto kleinere Knallgasmengen sollten neben Wasserdampf existieren können. Nun kann man aber bei Zimmertemperatur feuchtes oder trockenes Knallgas beliebig lange aufbewahren. Das scheint der Theorie zu widersprechen, erklärt sich aber folgendermaßen: mit dem Sinken der Temperatur nehmen die mit

Wasserdampf im Gleichgewicht stehenden Knallgasmengen rapide ab, noch rascher aber sinkt die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht herstellt. Bei sehr vielen chemischen und biologischen

$^{\circ}\text{C}$	Proz. des Wasserdampfes in Knallgas zerfallen
1432	0,10
1883	1,18
2064	2,8
2458	8,2
2819	13,0

Vorgängen geht die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa die Hälfte zurück, wenn die Temperatur um 10°C sinkt. Beispiel: der stark verminderte Stoffwechsel der im Winterschlaf liegenden Tiere, auch der Warmblüter! Das einer hohen Temperatur entsprechende chemische Gleichgewicht verschiebt sich bei raschem Abkühlen („Abschrecken“) nicht mehr, so daß ein Gemisch bestehen bleibt, das einer weit höheren Temperatur entspricht, das Gleichgewicht „friert fest“. Beispiele davon werden wir in der Salpetersäureindustrie, beim Hochofenprozeß, bei der Härtung des Stahls bekommen. Auch das bei tiefer Temperatur bestehende bleibende Knallgas entspricht solch einem festgefrorenen Gleichgewicht. Erzeugt man im Knallgas lokal durch eine Flamme oder einen elektrischen Funken eine hohe Temperatur, so stellt sich mit Riesengeschwindigkeit unter großer Wärmeentwicklung, d. h. unter Explosion, das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht, so gut wie reiner Wasserdampf, her.

Will man aus Knallgas ohne Explosionserscheinungen Wasser herstellen, so muß man versuchen, die Reaktion bei tiefer Temperatur, wo sie langsam verläuft, in Gang zu bringen. Das gelingt mit Hilfe von „Katalysatoren“, wie wir sie bei der Zersetzung des Kaliumchlorats (S. 26) kennenlernten. Theoretisch kann man jede chemische Umsetzung, die unter Wärmeentwicklung verläuft, also keine Energie verbraucht, sondern liefert, katalytisch beeinflussen. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reaktion mehr oder weniger langsam, unter Umständen unendlich langsam, d. h. überhaupt nicht merklich. Der Katalysator hat nur die Aufgabe, die Geschwindigkeit zu erhöhen, nicht Energie herzugeben. Es kann sich um die Bildung eines Stoffes aus seinen Komponenten oder (seltener) um die Zersetzung einer unter Wärmeabsorption entstandenen, sogenannten endothermischen Verbindung handeln (chlorsaures Kali, s. S. 25, besser Wasserstoffsperoxyd, s. S. 46). Manche Katalysatoren nehmen dabei an Zwischenreaktionen teil, die hernach unter Wärmeentbindung wieder zerfallen, so daß der Katalysator zum Schluß wieder intakt vorhanden ist. Andere Katalysatoren wirken rein mechanisch, indem sie z. B. Gase auf ihrer großen Oberfläche kondensieren, so daß die reaktionsträgen Moleküle einander

so nahe kommen, daß lokal eine Reaktion einsetzen kann. In jedem Falle wirkt der Katalyt um so stärker, je größer seine Oberfläche, je feiner seine Verteilung ist (vgl. S. 46 bei Wasserstoffsperoxyd und S. 57, Oxydation von Ammoniak). An großen Oberflächen, also bei intensiver Berührung, gehen die Zwischenreaktionen leichter vor sich, und große Oberflächen absorbieren stark. Ein fast universeller Katalysator ist Platin, nicht in Blechform, kaum in Drahtform, sondern in ganz fein verteiltem, vielporigem Zustand, nach seiner schwarzen Farbe „Platinmohr“ oder „Platinschwarz“ genannt. Schlägt man durch Reduktion mit einem leicht oxydablen Stoff Platin aus einer Platinsalzlösung auf fein verteiltem Asbest od. dgl. nieder, so erhält man einen im Laboratorium und in der Großindustrie viel verwendeten Katalysator; ähnlich, wenn man Asbest mit fein verteiltem Palladium belädt, das, wie wir S. 34 sahen, Wasserstoff, aber auch Sauerstoff zu absorbieren vermag. Leitet man Knallgas bei Zimmertemperatur durch ein Rohr über Asbest, der mit Platin- oder Palladiumschwarz überzogen ist, so bemerkt man in kurzer Zeit hinter dem Asbestpfropfen Wassertröpfchen. Unter Umständen wird der Asbest durch die hohe Bildungswärme des Wassers bis zum Glühen erhitzt, wobei es leicht zu Explosionen kommen kann. Bei Reaktionen, deren Verlauf sich mit der Temperatur stark ändert, wo Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht merklich verschiebt, muß man den Katalysator kühlen, d. h. die Reaktionswärme schnell abführen, um eine gute Ausbeute zu erhalten (vgl. Ammoniak S. 56, Kontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure S. 121).

Solche katalytischen Zündungsvorrichtungen aus Platinmohr verwendete man früher, ehe die Zündhölzer erfunden waren, um einen aus Zink und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffstrahl zu entzünden: „Döbereinersches Feuerzeug“ (s. nächsten Abschnitt).

Wir werden Katalysatoren, also Körpern, die ohne Energieabgabe langsam, aber unter Wärmeentwicklung, d. h. „exotherm“ verlaufende Reaktionen beschleunigen, bei den verschiedensten technischen Prozessen begegnen.

Wasserstoff. Technische Herstellung und Verwendung.

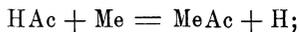
Elektrolysiert man eine Salzlösung, so scheidet sich an der Kathode Metall ab, wenn das Metall edel oder halbedel ist (Silber, Kupfer); bei Salzen unedler Metalle entsteht an der Kathode als sekundäres Produkt Wasserstoff, so aus Kochsalzlösungen. Den Wasserstoff fängt man auf, komprimiert ihn in Stahlflaschen und kann ihn verschicken. Will man kleinere Mengen Wasserstoff an Ort und Stelle entwickeln, so bieten sich verschiedene andere Wege dar.

Rein theoretisch, weil unbequem und teuer, ist die Zersetzung des Wassers durch das mittels Elektrolyse dargestellte Leichtmetall Natrium: $\text{Na} + \text{HOH} = \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$. Das Natrium löst sich im Wasser unter so starker Erwärmung auf, daß das Metall schmilzt und eine Entzündung

des Wasserstoffs eintritt, wenn man die auf dem Wasser schwimmende Natriumkugel an einer Stelle festhält. Das Wasser ändert durch die Auflösung des Reaktionsproduktes seine Eigenschaften: es bläut rotes Lackmuspapier, bekommt einen seifigen, laugenartigen Geschmack, macht die Haut schlüpfrig. Körper, die dem Wasser diese Eigenschaften geben, nennt man „Laugen“ (Natronlauge). Chemisch sind sie durch die Gruppe $\text{OH} = \text{Hydroxyl}$ charakterisiert (Natriumhydroxyd).

Im Laboratorium wird man kleine Mengen Wasserstoff dadurch herstellen, daß man eine Säure auf ein halbedes Metall einwirken läßt, das den Wasserstoff aus dem Säuremolekül verdrängt und sich mit dem „Säurerest“ verbindet. Jede Säure (z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure) enthält Wasserstoff, der durch Metall ersetzbar ist, wobei Salze entstehen. Durch Metall ersetzbarer Wasserstoff ist das für Säuren Charakteristische.

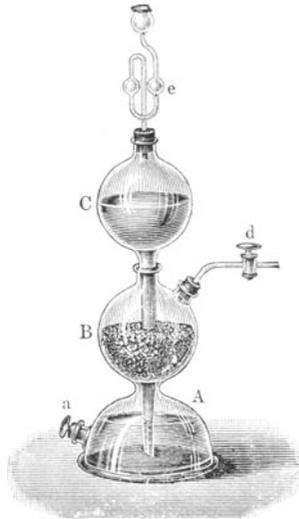
Geben wir der Säure die allgemeine Formel HAc ($\text{Ac} = \text{acidum} = \text{Säure}$) und schreiben das Metall Me , so ist die prinzipiell einfachste Umsetzung:



Metall + Säure gibt Salz + Wasserstoff. Das billigste Metall, Eisen, eignet sich nicht zur Wasserstoffentwicklung, weil es stets durch die Nichtmetalle Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium verunreinigt ist, die an der Umsetzung mit der Säure teilnehmen, so daß dem Wasserstoff Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff usw. beigemischt sind. So kommt

es, daß wir bei dem Versuch auf S. 21 (Lösen von Eisen in Säure) eine, wenn auch schwache Schwefelwasserstoffreaktion, Bräunung von Bleipapier, erhielten. Man verwendet darum im Laboratorium das reinere, wenn auch teurere Zink, das man in einem Kippschen Apparat (Fig. 8) mit der Säure zusammentreten läßt. Bei Öffnung des Hahnes setzt die Gasentwicklung ein, weil die Säure aus dem obersten Reservoir (Kugeltrichter) zum Metall hinabströmt. Beim Schließen des Hahnes drückt das Gas die Säure wieder hoch, so daß die Gasentwicklung aufhört. Fängt man das ausströmende Gas in einem umgekehrten Reagenzglas auf, ohne die Luft durch längeres Einströmenlassen auszutreiben, und nähert das Gas einer Flamme, so verbrennt es mit einem mehr oder minder scharfen Knall oder pfeifenden Geräusch. Man kann, da der Kippsche Apparat kontinuierlich Gas entwickelt, alle Eigenschaften des Wasserstoffs bequem studieren. Läßt man das Gas auf einer dünnen Röhre aus schwer schmelzbarem Glas brennen, so kann man die hohe Temperatur der unscheinbaren Flamme durch Hineinhalten eines Glüh-

Fig. 8.



Kippscher Apparat.

strumpfes oder eines Platindrahtes zeigen: beide glühen mit weißem Licht auf, ein sehr dünner Platindraht kann sogar schmelzen; hält man ein Becherglas über die Flamme, so beschlägt es durch das bei der Verbrennung entstehende Wasser, das sich an der Wand kondensiert. Wasserstoff unterhält selbst die Verbrennung nicht: eine in einen umgekehrten Glaszylinder voll Wasserstoff eingeführte Kerze erlischt, nur an der Mündung des Zylinders brennt der Wasserstoff. Will man das Gas aus einem Zylinder in einen anderen füllen, so muß man es nach oben gießen. Wasserstoff ist das leichteste bekannte Gas. Das Gewicht eines Volumens Wasserstoff ist nur $1/14,5$ des gleichen Volumens Luft. Über seine Verwendung als Füllmaterial für Luftballons, die Gefahren und deren Abhilfe ist S. 39 das Nötige gesagt.

Benötigt man Wasserstoff in großen Mengen, so liegt es nahe, Wasser zu zersetzen. Aber erst nach vielen vergeblichen Versuchen, ein wirtschaftliches Verfahren dafür zu finden, ist es neuerdings auf Umwegen gelungen, aus Wasserdampf mit Kohle, also aus zwei verhältnismäßig billigen Rohstoffen, Wasserstoff im großen darzustellen. (Näheres siehe beim „Wassergas“ S. 101.)

In der Technik wird Wasserstoff außer zum autogenen Schneiden und Schweißen (Aufbrechen von Safes mittels eines Knallgasgebläses!) neuerdings auch in der Nahrungsmittelindustrie gebraucht: manche schlecht schmeckende und riechende Fette, wie Tran, können durch chemische Bindung von Wasserstoff in feste, wohlschmeckende von höherem Nährwert umgewandelt werden (Fetthärtung). Als Katalysatoren für diese chemische Reaktion werden der zu härtenden Substanz kleine Mengen gewisser Metalle (z. B. Nickel) zugesetzt.

Ozon. Allotropie.

Vom Sauerstoff gibt es eine zweite Modifikation, die von dem gewöhnlichen haltbaren und farblosen Gase ganz verschieden ist und nach ihrem penetranten Geruch Ozon genannt wird ($\acute{o}\zeta\omega\nu = \text{ozon} = \text{das Riechende}$). Es entsteht in kleinen Mengen, wenn elektrische Funken durch Sauerstoff schlagen. Der eigentümliche, in der Nähe von großen Induktorien oder von Quecksilberlampen auftretende Geruch rührt von Spuren Ozon her. Ozon bildet sich aus gewöhnlichem Sauerstoff unter starker Energieaufnahme¹⁾, also nur bei sehr hohen Temperaturen (elektrischer Funke). Will man ozonreichen Sauerstoff darstellen, so unterwirft man den Sauerstoff sogenannten „stillen elektrischen Entladungen“. Ein doppelwandiges Glasrohr ist innen und außen mit Stanniol belegt, beide Belegungen verbindet man mit den Polen eines Induktoriums und leitet in den Zwischenraum Sauerstoff, der mit Ozon beladen austritt. Das Molekulargewicht des Ozons konnte man früher nur auf Umwegen, also unsicher bestimmen, neuerdings ist es gelungen, unter Innehaltung größter Vorsichtsmaßregeln

¹⁾ $3 \text{ O}_2 = 2 \text{ O}_3 - 68 \text{ kcal.}$

reines flüssiges Ozon darzustellen und seine Dampfdichte zu bestimmen: sie ist $48 = 3 \times 16$, so daß dem Ozon die Formel O_3 zukommt. Da Ozon unter starker Wärmeentwicklung in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht, ist es ein sehr starkes Oxydationsmittel: $O_3 \rightarrow O_2 + O$, wobei das frei werdende Sauerstoffatom sehr starke Wirkungen ausübt. Das allgemeine Reagens auf Oxydationsmittel ist eine Lösung von Jodkali (KJ, ein weißes, dem Kochsalz $NaCl$ analoges Salz), aus der sofort dunkelbraunes Jod frei gemacht wird; kleinere Jodmengen macht man dadurch sichtbar, daß man der Lösung etwas Stärke zusetzt: Jod und Stärke geben auch in sehr kleinen Mengen eine kornblumenblaue Färbung. Papierstreifen, die mit einer Jodkaliumstärkelösung getränkt sind, werden in der Nähe eines Induktoriums oder Ozonapparates sofort blau bis schwarz: $2KJ + O_3 + H_2O = 2KOH + J_2 + O_2$.

In der Technik benutzt man verdünntes Ozon, um stark bakterienhaltiges Wasser, z. B. Flußwasser, zu desinfizieren. Es sind nur kleine Ozonmengen erforderlich und entsteht kein unangenehmes Nebenprodukt, denn der molekulare Sauerstoff O_2 , der sich bei der Oxydation der Bakterien nach der Gleichung $O_3 \rightarrow O_2 + O$ bildet, bleibt zwar im Wasser größtenteils gelöst, schadet aber nichts.

Die oft zu Reklamezwecken wiederholte Behauptung, daß sich walddreiche Gegenden (nur in der Nähe von Bädern und Luftkurorten!) durch starken Ozongehalt auszeichnen, ist längst widerlegt, hat aber das Ozon populär gemacht; in der mit Staub und Bakterien geschwängerten Luft bewohnter Gegenden hält sich kein Ozon!

Die Erscheinung, daß mehrere Stoffe bei gleicher analytischer Zusammensetzung physikalisch und chemisch ganz verschiedene Eigenschaften besitzen, nennt man Allotropie, die Stoffe allotrop (*ἄλλος* = allos = anders, *τρόπος* = tropos = Form). Unterscheiden sich die allotropen Stoffe, wie hier beim Sauerstoff und Ozon durch ihr Molekulargewicht, so nennt man den Stoff mit dem höheren Molekulargewicht das Polymere (*πολύς* = polys = viel, *μέρος* = meros = Teil, aus mehr Teilchen zusammengesetzt). Der krassste Fall von Allotropie ist der von Diamant und Graphit, die außer der Tatsache, daß beide reiner kristallisierter Kohlenstoff sind und beim Verbrennen in Sauerstoff beide Kohlensäure geben, nichts miteinander gemein haben.

Wasserstoffsperoxyd.

Es existiert eine zweite Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff, die auf 1 Atom Sauerstoff nicht 2, sondern nur 1 Atom Wasserstoff enthält. Praktisch ist dies „Wasserstoffsperoxyd“ von geringer Bedeutung, theoretisch ist es dafür um so wichtiger. Seine Formel ist, wie wir sehen werden, H_2O_2 . In reinem Zustand ist die Verbindung nur schwer darstellbar und haltbar, sie wird nur in Form von mäßig konzentrierten Lösungen verwendet, in konzentrierten Lösungen zerfällt die Verbindung sehr leicht in Wasser und Sauerstoff. Die Ver-

bindung hat den Charakter einer schwachen Säure, d. h. die Wasserstoffatome sind durch Metallatome ersetzbar; aus den Metallsalzen, z. B. dem bei der Verbrennung des metallischen Natriums in Sauerstoff oder Luft entstehenden Natriumsuperoxyd kann man das Wasserstoffsuperoxyd durch kalte verdünnte Säuren in Freiheit setzen und gewinnen. Seine Entstehung weist man dadurch nach, daß man das stark gefärbte Superoxyd des selteneren Elementes Titan bildet: eine farblose schwefelsaure Lösung von Titandioxyd wird mit wenig Wasserstoffsuperoxyd gelblich, mit mehr orangerot.

In kleinen Mengen entsteht Wasserstoffsuperoxyd bei den verschiedensten Reaktionen: bei der Elektrolyse des Wassers an der Anode wahrscheinlich durch Zusammentreten der primär entladenen Hydroxyl-(OH-)Gruppen, ferner bei vielen Oxydationsvorgängen, wo der Hergang wesentlich komplizierter ist. Das H_2O_2 scheint häufig das primäre Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs zu sein, das bei hohen Temperaturen momentan zerfällt, aber bei plötzlicher Abschreckung in kleinen Mengen erhalten bleibt. Richtet man eine spitze, kleine Wasserstoffflamme auf einen Eisbrocken, so kann man im Schmelzwasser Spuren von Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Instrukтив ist der Versuch, wenn man ihn in doppelter Ausführung aussetzt: einmal mit Eis aus reinstem destillierten Wasser, das andere Mal mit Natureis aus einem Tümpel oder Fluß. Nur im ersten Falle gelingt der Nachweis, im zweiten Falle zerstören die organischen Verunreinigungen des Eises bzw. Schmelzwassers (Bakterien, organische Stoffe) das H_2O_2 .

In der Praxis (Medizin, Kosmetik, Toilette) wird das H_2O_2 sehr viel als unschädliches, aber wirksames Desinfektionsmittel zum Ausspülen und Auswaschen benutzt: sein wenig ausgeprägter, in größeren Konzentrationen an Apfelmus erinnernder Geschmack stört nicht, noch weniger das Reaktionsprodukt: $H_2O_2 \rightarrow$ Wasser + atomarer Sauerstoff, der desinfiziert, reinigt oder bleicht. Das H_2O_2 wirkt schwächer, aber ist bequemer herzustellen und zu handhaben als Ozon, von dem es nicht immer leicht zu unterscheiden ist.

Die Bleichwirkung des abgespaltenen Sauerstoffatoms („in statu nascenti“) wird z. B. zum Haarfärben benutzt: das Rotblond der venetianischen Schönen von Palma Vecchio und Tizian; Einreiben des Haares mit einer Emulsion von Terpentinöl in Wasser; Oxydation des Terpentinöls an Luft und Sonne, Bildung von H_2O_2 , Zerfall und gleichzeitige Oxydationswirkung auf den dunklen Haarfarbstoff.

Als endotherme, d. h. aus Wasser und Sauerstoff unter Energieaufnahme entstehende Verbindung ¹⁾ zerfällt das Superoxyd „von selbst“, und zwar um so rascher, je konzentrierter die Lösung ist. Der unter Wärmeentwicklung erfolgende Zerfall ist leicht zu beschleunigen, zu „katalysieren“. Taucht man in eine H_2O_2 -Lösung ein Platinblech, so entwickeln sich an den scharfen Kanten und Ecken Sauerstoffbläschen, fügt man dasselbe Gewicht Platin in Form von feinem Draht zu, so

¹⁾ H_2O_2 gelöst $\rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 23 \text{ kcal.}$

so ist der Zerfall weit rascher, in Pulverform wirkt das Platin ungeheuer stark, weil die Katalyse eine „Oberflächenwirkung“ ist.

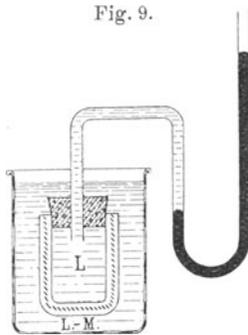
Aus der Analyse des Stoffs und seinem Verhalten folgt, daß in seinem Molekül auf 1 Atom H 1 Atom O kommt und bei den Umsetzungen auf 1 Atom O, das oxydierend wirkt oder als elementarer, molekularer Sauerstoff frei wird, 1 Mol Wasser entsteht. Über die Formel des Wasserstoffsuperoxyds kann aus obigem kein bündiger Schluß gezogen werden: die Formeln HO , $(\text{HO})_2$, $(\text{HO})_n$ können die Beobachtungen gleich gut erklären. Die theoretisch immer anwendbare Methode, das Molekulargewicht aus der Dampfdichte abzuleiten, versagt bei unserem Stoff, da er wenig flüchtig ist und sich in der Hitze zersetzt. Man muß also seine Zuflucht zu einer anderen, komplizierteren Methode nehmen, die zu den „osmotischen“ Methoden gehört, die kurz erläutert seien.

Osmotische Methoden. Kryoskopie.

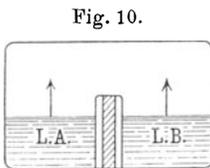
Schichtet man vorsichtig über die Lösung eines beliebigen, gefärbten Stoffes destilliertes Wasser, so daß eine scharfe Trennungsoberfläche entsteht, so wird diese binnen kurzem unscharf, weil „von selbst“ durch „Diffusion“ eine Mischung entsteht: die gelösten Molekeln wandern nach oben in das Wasser, das Wasser nach unten in die Lösung; schließlich ist die Zusammensetzung der Lösung in allen Teilen des Gefäßes die gleiche. Die Molekeln des Gelösten und des Lösungsmittels bewegen sich regellos durcheinander, wie es die Gasmolekeln tun (vgl. S. 7); nur daß die Gasmolekeln eine größere Geschwindigkeit besitzen. Schaltet man zwischen Lösung und Lösungsmittel eine poröse Wand, die für beide Molekelarten passierbar ist, so ändert sich nichts außer der Geschwindigkeit der Diffusion. Anders, wenn die Zwischenwand nur das Lösungsmittel hindurchläßt, den gelösten Stoff nicht, wenn man z. B. in einem porösen Tonzylinder einen gewissen Niederschlag erzeugt, der für Wasser passierbar ist, für einen gelösten hochmolekularen Stoff wie Rohrzucker nicht, und man nun die Lösung in den Zylinder füllt und den Zylinder mit Wasser umgibt. Alsdann bleibt nur der Diffusionsstrom Lösungsmittel \rightarrow Lösung erhalten, die Lösung verdünnt sich, während das Lösungsmittel qualitativ unverändert bleibt.

Verschließt man den vollständig mit Lösung gefüllten Zylinder durch einen Pfropfen mit Quecksilbermanometer (Fig. 9), so hört der Diffusionsstrom nach einiger Zeit auf, es tritt ein Gleichgewicht ein, sobald der Druck einen bestimmten Wert erreicht hat, der nur von der Temperatur und der Konzentration abhängt. Als der holländische Chemiker van 't Hoff die „osmotischen“ Versuche des Botanikers W. Pfeffer durchrechnete, ergab sich, daß für die Lösungen genau das gleiche Gesetz gilt wie für die Gase: $P \cdot V = R \cdot T$, wo V das Volumen bedeutet, in dem 1 Mol des gelösten Stoffes enthalten ist, und P den Druck, der sich schließlich am Manometer einstellt, den sogenannten „osmotischen

Druck“. Löst man 1 Mol Rohrzucker in 22,4 Liter Wasser auf, so ist der Enddruck bei 0° 1 Atm., genau wie ein Gas, von dem 1 Mol in 22,4 Litern enthalten ist, bei 0° einen Druck von 1 Atm. ausübt. Es ist klar, daß man aus dem osmotischen Druck einer Lösung von bekannter Konzentration das Molekulargewicht des gelösten Stoffes ableiten kann, doch ist diese Methode unbequem und Wände, die wirklich „halbdurchlässig“ sind, lassen sich nur für wenige, hochmolekulare Stoffe herstellen. Überdies gilt obige Formel nur für sehr verdünnte Lösungen, genau wie sie nur für verdünnte Gase gilt.



Demonstration
des osmotischen Druckes.



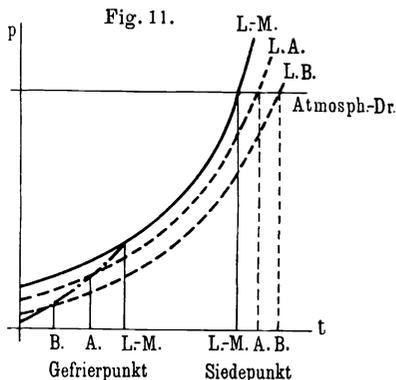
Osmotischer und Dampfdruck.

Nun läßt sich leicht zeigen, daß zwei Lösungen, die den gleichen osmotischen Druck haben, auch den gleichen Dampfdruck besitzen müssen, ebenso den gleichen Siedepunkt und den gleichen Gefrierpunkt; es besteht also die Möglichkeit, statt des osmotischen Druckes eine Temperaturveränderung zu messen, was viel leichter ist. Man denke sich ein geschlossenes Gefäß, das in seinem unteren Teile durch eine halbdurchlässige Wand in zwei Kompartimente geteilt ist (Fig. 10), die oben miteinander kommunizieren. Zwei Lösungen *A* und *B* mit dem gleichen Lösungsmittel und dem gleichen osmotischen Druck seien in die beiden Abteilungen gefüllt, dann findet durch die halbdurchlässige Wand keine Konzentrationsverschiebung statt. Wäre der Dampfdruck des Lösungsmittels nicht bei beiden Lösungen gleich, so würde durch den Dampfraum eine Konzentrationsänderung entstehen, die sich durch die halbdurchlässige Wand wieder ausgleichen würde. Es würde also „von selbst“ ein einseitiges Zirkulieren von Lösungsmittel, eine Massenverschiebung eintreten, die man durch eine zweckentsprechende Vorrichtung zur Arbeitsleistung verwenden könnte: man hätte also ein perpetuum mobile, das erfahrungsgemäß nicht zu konstruieren ist. Also haben Lösungen mit gleichem osmotischen Druck, also gleicher Konzentration auch gleichen Dampfdruck! Daß der Dampfdruck einer Lösung niedriger ist als der des Lösungsmittels, falls der gelöste Stoff nicht flüchtig ist, leuchtet ein, denn von den in der Lösung enthaltenen Molekeln ist nur ein Teil verdampfbar, beim reinen Lösungsmittel alles. Die Oberfläche der Lösung stellt also sozusagen ebenfalls eine halbdurchlässige Wand dar, durch die nur das Lösungsmittel in den Dampfraum entweichen oder sich aus dem Dampfraum kondensieren kann.

Wie Siede- und Gefrierpunkt mit dem Dampfdruck zusammenhängen, geht aus Fig. 11 hervor. Allgemein ist der Siedepunkt einer

Flüssigkeit diejenige Temperatur, bei welcher der Dampfdruck dem äußeren Drucke gleich ist. Also siedet die Lösung *A* bei höherer Temperatur als das Lösungsmittel *L.M.*, die konzentriertere Lösung *B* bei noch höherer Temperatur. Die Siedepunktserhöhung ist, wie ebenfalls aus der Figur (rechte Seite des *p-t*-Diagramms) hervorgeht, der Konzentration proportional.

Der Gefrierpunkt einer Flüssigkeit ist diejenige Temperatur, bei der der feste Stoff denselben Dampfdruck hat wie die Flüssigkeit. Die Dampfdruckkurve jeder Flüssigkeit ist eine stetige Linie, die beim Gefrierpunkt keinerlei Knick zeigt. Durch vorsichtige Abkühlung kann man jede Flüssigkeit unter den Gefrierpunkt abkühlen, ohne in irgend einer Temperaturfunktion (Dichte, spezifische Wärme, Brechungsvermögen, Zähigkeit, Dampfdruck usw.) irgend eine Unstetigkeit zu bemerken. Nur wenn der feste Stoff in noch so kleinen Mengen vorhanden ist, verschwindet die Flüssigkeit, weil sie unterhalb des Gefrierpunktes einen höheren Dampfdruck besitzt als der feste Stoff und die Erscheinungsform mit dem höheren Dampfdruck stets weniger stabil ist als die mit dem kleineren¹⁾.



p-t-Diagramm; Lösungsmittel und Lösungen.

Fig. 11 läßt ohne weiteres ablesen, daß eine Lösung bei tieferer Temperatur gefriert als das Lösungsmittel, daß die Gefrierpunktserniedrigung ebenfalls der Konzentration proportional ist und daß ferner die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung größer ist als die Siedepunktserhöhung (linker Teil der Figur). Daneben ist die Gefrierpunktserniedrigung fast immer bequemer zu bestimmen als die (vom Druck abhängige) Siedepunktserhöhung.

Gefriert das Lösungsmittel bei der absoluten Temperatur T_0 , ist die Schmelzwärme des festen Lösungsmittels bei T_0 q cal pro Gramm, so kann man ableiten, daß eine (verdünnte) Lösung, die in 1000 g Lösungsmittel c Mole gelöste Substanz enthält, eine Gefrierpunktserniedrigung Δ besitzt, die gleich $\frac{R \cdot T_0^2}{q} \cdot \frac{c}{1000}$ ist. Da für Wasser $T_0 = 273$, $q = 79,7$ cal ist und R (vgl. S. 37) den Wert 1,987 cal besitzt, ist die Erniedrigung Δ_m pro Mol in 1000 g Wasser, die sogenannte „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“

$$\Delta_m = \frac{1,987 \cdot 273^2}{79,7} \frac{1}{1000} = 1,86^\circ.$$

¹⁾ Dies kann man sich an einem geschlossenen Gefäß klarmachen, das unterhalb 0° einen Tropfen Wasser und einen Eiskristall enthält. Näheres s. S. 111, Schwefel.

Die analog zu berechnende Siedepunktserhöhung ist wegen der sehr großen Verdampfungswärme des Wassers nur $0,52^\circ$ pro Mol in 1000 g Wasser. — Wenden wir das Gesagte auf eine verdünnte Wasserstoff-superoxydlösung an, um deren Molekulargewicht zu ermitteln: Eine Lösung, die 1 g Wasserstoffsuperoxyd in 1000 g Wasser enthält, gefriert bei $-0,055^\circ$, also sind $0,055 : 1,86 = 0,0296$ Mole Wasserstoff-superoxyd in 1000 g Wasser enthalten. 1 g entspricht also 0,0296 Molen und 1 Mol 33,8 g. Da die einfachste Formel, wie sich aus der Analyse ergibt, $\text{HO} = 1 + 16 = 17$ ist, muß das wahre Molekulargewicht $(\text{HO}) \times 33,8 : 17 = (\text{HO}) \times 2 = \text{H}_2\text{O}_2$ sein. Daß nicht genau $2 \times 17 = 34$ als Molekulargewicht gefunden wurde, liegt an den unvermeidlichen Versuchsfehlern; die Übereinstimmung 33,8 und 34 läßt keinen Zweifel an der Richtigkeit der Formel H_2O_2 . — Mit abnormen Molekulargewichten werden wir bei den starken Säuren, Basen und den Salzen zu tun haben und daraus Schlüsse ziehen.

B. Stickstoff und seine Verbindungen.

Vorkommen. Eigenschaften. Technologie.

Das Element Stickstoff (Atomgewicht 14,008) ist dadurch charakterisiert, daß er im Gegensatz z. B. zum Sauerstoff oder Chlor im elementaren Zustand äußerst schwer chemische Verbindungen eingeht, andererseits eines der Elemente ist, aus denen alle Organismen aufgebaut sind: besteht doch der Lebensträger Eiweiß zu $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{6}$ aus Stickstoff. Das Stickstoffatom in organischen und anorganischen Molekülen ist durchaus reaktionsfähig, nur das Molekül N_2 ist träge, vielleicht weil die beiden Atome besonders fest miteinander verkettet sind.

An diesem reaktionsträgen, elementaren Stickstoff stehen uns unendliche Mengen zur Verfügung, da man rechnen kann, daß über jedem Quadratmeter Erdoberfläche etwa 7,5 Tonnen Stickstoff stehen. Erst in den letzten 25 Jahren hat man Mittel und Wege gefunden, den Luftstickstoff im großen, allerdings unter erheblichem Energieaufwand, in chemische Fesseln zu schlagen.

Gebrauchte man früher Stickstoffverbindungen, z. B. als Düngemittel, um dem Ackerboden die ihm durch die Ernte entzogenen Stickstoffmengen wiederzugeben, so standen drei Gruppen von Verbindungen zur Verfügung: rezente, fossile und mineralische.

Rezente Stickstoffverbindungen sind diejenigen, die noch am organischen Kreislauf teilnehmen, wie das Eiweiß und seine vielen Abbauprodukte, die in den tierischen und menschlichen Dejekten enthalten sind. Unter der Wirkung von Bakterien zersetzen sie sich leicht unter Entwicklung von elementarem Stickstoff; soweit die Stoffe löslich sind, besteht weiter die Gefahr, daß sie in die Flüsse und schließlich ins Meer wandern und somit dem Kreislauf auf dem Festlande verloren gehen. Die Quantitäten gelöster Stickstoffverbindungen, die dem

Meere aus dichtbesiedelten Gebieten zugeführt werden, sind sehr groß¹⁾ und müssen dem Ackerboden in Form von fossilen, mineralischen oder künstlichen Stickstoffverbindungen ersetzt werden. Diesen großen Verlusten stehen nur kleine natürliche Gewinne gegenüber. Keine höhere Pflanze und kein Tier vermag den atmosphärischen Stickstoff zu verwerten, einzig und allein gewisse Bakterienarten, die im Boden vorkommen und sich auf den Wurzeln von Schmetterlingsblütlern, wie Lupine und Serradella, ansiedeln, sind dazu imstande. Sie leben dort in Form von knollenförmigen Kolonien, daher die längst bekannte bodenverbessernde Wirkung der Lupinen, deren Wurzeln man nach dem Abernten unterpflügt. Ein zweiter kleiner Gewinn an Stickstoffverbindungen besteht aus den Stickoxyden, die sich bei elektrischen Entladungen in der Atmosphäre bilden.

Unter fossilen Stickstoffverbindungen versteht man die in der Stein- und Braunkohle enthaltenen, hochkomplizierten Abbauprodukte von pflanzlichem Eiweiß früherer geologischer Epochen. Man kann rechnen, daß Steinkohle durchschnittlich $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Proz. Stickstoff enthält, von denen man beim Verkoken und Vergasen etwa den vierten Teil in Form von Ammoniak, NH_3 , und von komplizierten organischen Verbindungen gewinnen kann. Einiger (verbundener) Stickstoff bleibt beim Koks, ein großer Teil wird bei der hohen Temperatur als Element frei und geht in das Gas über, dessen Heizwert herabsetzend. Verbrennt man aber die Kohle auf dem Rost, was mit weitaus der meisten Kohle geschieht, so geht sämtlicher Stickstoff als elementares Gas zur Esse hinaus, also unwiederbringlich verloren (Raubbau an fossilem Stickstoff!).

Mineralische Stickstoffverbindungen sind die leichtlöslichen Salze der Salpetersäure, HNO_3 , von denen das Natriumsalz, NaNO_3 , das weitaus wichtigste ist. Es kommt in großen Lagern längs der Westküste von Südamerika vor und heißt nach dem Staat, in dessen alleinigen Besitz die Lager jetzt sind, „Chilesalpeter“. Die Frage nach der Entstehung der Lager ist nicht ganz geklärt; der Gehalt des Salzes an Jod, Sulfat, Chlorid und Kali weist deutlich auf marinen Ursprung hin (vgl. S. 81), obwohl die Fundorte jetzt an 1000 m über dem Meeresspiegel liegen. Das leichtlösliche NaNO_3 ist ein vorzüglicher, schnell wirkender Dünger ohne schädliche Nebenwirkungen. Vor dem Kriege nahm Deutschland mit durchschnittlich 800 000 Tonnen pro Jahr fast $\frac{1}{3}$ der gesamten chilenischen Produktion auf; fast $\frac{3}{4}$ davon verbrauchte die deutsche Landwirtschaft, der Rest wurde zu Salpetersäure verarbeitet, die namentlich für die Farbindustrie und zur Herstellung von Pulver und Sprengstoffen Verwendung fand. Während für die Landwirtschaft nur der im Molekül NaNO_3 enthaltene Stickstoff von Wert ist, benutzt man im

¹⁾ Das Elbwasser soll bei Hamburg 4 mg Stickstoff im Liter enthalten, wohl meist in Form von Harnstoff. Man kann mit 1000 cbm Wasser pro Sekunde rechnen. Das würde bedeuten, daß allein aus dem Stromgebiet der Elbe pro Tag 350 t rezenter Stickstoff verloren gehen!

Sprengstoff die drei Sauerstoffatome. Das alte Schwarzpulver war ein Gemisch von Schwefel, Holzkohle und Salpeter, und zwar konnte nicht der an der Luft zerfließende Chile- oder Natronsalpeter, sondern nur der weniger lösliche, luftbeständige Kalisalpeter, KNO_3 , verwendet werden, der durch die Umsetzung: Chilesalpeter + Kaliumchlorid \rightarrow Kalisalpeter + Kochsalz hergestellt wurde [Konversionsalpeter]¹⁾. Die modernen rauchschwachen Pulver, die ohne Hinterlassung von Asche abbrennen, sind organische Verbindungen, die sich aber ebenfalls von der Salpetersäure ableiten, ebenso die große Mehrzahl der brisanteren Sprengstoffe. Ehe man die chilenischen Salpeterlager entdeckt und verwertet hatte (vor 1825), stellte man sich Salpeter künstlich in „Plantagen“ her, aus Harn, Kot, anderen tierischen Abfällen, bakterienhaltiger Erde und Salz, ein mühsames und schmutziges Verfahren, das niemals die zu einem modernen Kriege erforderlichen Salpetermengen hätte liefern können.

Uns war im Weltkriege durch Englands sealing the sea jede Zufuhr von Salpeter abgeschnitten; so ging Deutschland daran, die vor dem Kriege in den chemischen Laboratorien ausgearbeiteten Methoden, Salpetersäure aus Luftstickstoff herzustellen, zur Großindustrie auszubauen, wozu Ansätze schon in den letzten Friedensjahren vorhanden waren. Diese chemische und wirtschaftliche Großtat, die uns jahrelang einer Welt von Feinden die Stirn zu bieten erlaubte, ist ein glänzender Beweis dafür, daß auch ein armes Land, wenn Wissenschaft und Technik unter starken Führern zusammen arbeiten, das Größte leisten kann. — Die Arbeitsmethoden werden wir bei den wichtigsten einfachen Stickstoffverbindungen behandeln.

Ammoniak.

Verwesene tierische und pflanzliche Stoffe, so bilden sich aus dem Eiweiß und anderen stickstoffhaltigen Stoffen neben komplizierten Verbindungen einfache Salze, die sich aber nicht wie andere Salze (Beispiel Kochsalz, Salpeter, Kupfervitriol) aus einem Metall und einem Säurerest aufbauen, sondern komplizierter zusammengesetzt sind. Starke Basen wie Kalk oder Natronlauge, die aus normalen Salzen, wenn sie überhaupt sichtbar einwirken, das Oxyd oder Hydroxyd des betreffenden Metalles niederschlagen, machen aus den hier zu besprechenden Salzen ein stechend riechendes Gas frei. Dies Gas gibt den Pferdeställen das eigenartige Parfüm, da es sich aus Pferdeharn in merklicher Menge bildet. Man soll solches Salz zuerst beobachtet haben, als man in der Lybischen Wüste bei der Oase des Jupiter Ammon getrockneten Kamelmist

¹⁾ Mischt man die heißen konzentrierten Lösungen von NaNO_3 und KCl , so bildet sich in der Lösung auch das „reziproke Salzpaar“ $\text{KNO}_3 + \text{NaCl}$. Beim Abkühlen kristallisiert das in der Kälte am schwersten lösliche Salz, KNO_3 , aus, so daß eine fast vollständige Umwandlung („Konversion“) eintritt; Analogon vgl. Sodaindustrie, S. 239.

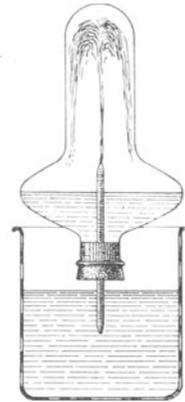
auf kochsalzhaltigem Boden verbrannte, daher nannte man das weiße Salz, das aus der Asche ausblühte, *Sal ammoniacum*, woraus „Salmiak“ geworden ist, während das durch Kalk aus den Lösungen des Salzes frei gemachte Gas mit dem spezifischen (nicht unangenehmen) Geruch „Salmiakgeist“ genannt wurde, eine Benennung, die später unlogisch auf die Lösung des Gases in Wasser übertragen wurde. Das Gas heißt noch jetzt überall „Ammoniak“. Es findet sich — wieder neben komplizierten, schlecht riechenden Stoffen — teils frei, teils in Form von Salzen in dem Wasser, das sich kondensiert, wenn man Steinkohlen unter Luftabschluß zur Gewinnung von Leuchtgas oder von Hüttenkoks erhitzt, im sogenannten „Gaswasser“. Destilliert man das Gaswasser unter Zugabe von gelöschtem Kalk, so gewinnt man das Ammoniak, das man in Wasser oder in Säurelösungen auffängt; aus den Säurelösungen kristallisieren beim Abkühlen jene Salze aus, die der Chemiker Ammoniumsalze nennt (s. unten).

Um Ammonsalz nachzuweisen, erwärmt man den gelösten Stoff bzw. die Lösung mit etwas konzentrierter Natronlauge: größere Mengen verraten sich durch den spezifischen Geruch; um kleine Mengen zu erkennen, deckt man über das Gemisch aus zu untersuchender Lösung und Natronlauge ein Uhrglas, auf dessen Unterseite man mit Wasser ein Streifchen rotes Lackmuspapier geklebt hat: Bläuung zeigt das Freiwerden von Ammoniakgas an.

Das Ammoniakgas hat das Molekulargewicht 17,032 (man berechnet, wie groß das Gewicht von 22,4 Litern bei Normalbedingungen ist und korrigiert für die merkliche Abweichung von den idealen Gasgesetzen).

Das gleiche Molekulargewicht folgt aus den Gefrierpunktserniedrigungen in verdünnten wässrigen Lösungen! Das Gas löst sich in Wasser und gibt eine Lösung, die rotes Lackmus blau färbt, die Haut schwach schlüpfrig macht und auf der Zunge einen schwachen Laugengeschmack hervorruft: es gibt also mit Wasser eine schwache Lauge oder Base. Die enorme Löslichkeit in Wasser (bei tiefer Temperatur fast 1000 Vol. Gas in 1 Vol. Wasser) geht aus folgendem eindrucksvollen Versuch hervor: Ein spindelförmiges Glasgefäß mit kleiner unterer Öffnung wird mit dem Gas gefüllt, die Öffnung mit einem Kork verschlossen, in den man ein beiderseits spitz ausgezogenes Glasrohr steckt; die untere Spitze ist zunächst zugeschmolzen. Sie taucht man in ein Gefäß mit roter Lackmuslösung. Bricht man die Spitze unter der Lackmuslösung ab, so dringt Wasser in das mit Ammoniak gefüllte Gefäß ein, es wird sofort absorbiert, es entsteht ein Unterdruck, der Luftdruck preßt Lackmuslösung nach, und im Innern des Gefäßes (Fig. 12) erscheint eine blaue Fontäne, bis das ganze

Fig. 12.



Absorption von Ammoniak durch Wasser.

spindelförmige Gefäß mit der Ammoniaklösung gefüllt ist. Ein Versuch, das Ammoniak aus einem Gefäß in ein darunterstehendes zu gießen, mißlingt, da das Gas wesentlich leichter ist als Luft (17:29). Sperrt man Ammoniak in einem Rohr über Quecksilber ab und bringt ein ausgeglühtes Stück Holzkohle in das Gas, so wird es von der stark porigen Holzkohle adsorbiert: das Quecksilber steigt in dem Rohr in die Höhe. Am wichtigsten ist folgender Versuch. Man nimmt zwei gleich große Glaszylinder, füllt den einen mit Ammoniak, den anderen mit Salzsäuregas (s. S. 73), verschließt beide mit je einer angefetteten Glasplatte, setzt sie aufeinander und entfernt schnell die Platten, wobei man die Zylinder sofort wieder aufeinanderpreßt: unter starker Erwärmung entsteht aus den beiden Gasen momentan eine weiße Salzmasse; die beiden Zylinder haften fest aufeinander: es hat sich ein Vakuum gebildet; 1 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Salzsäuregas verbinden sich restlos zu einem weißen, neutral, d. h. weder sauer, noch basisch reagierenden Salz, das bei genauer Prüfung in Würfeln kristallisiert wie Natriumchlorid oder Kaliumchlorid; beiden, namentlich dem letzteren ist es in allen Stücken analog. Man hat es darum „Ammoniumchlorid“ genannt; entsprechend ähneln sich die Kalium- und die Ammoniumsalze anderer Säuren (Salpeter-, Schwefel-, Essigsäure) durchaus. Ammoniak hat die Formel NH_3 . 2 Vol. Ammoniak geben bei starkem Erhitzen 4 Vol. Gas, von denen $\frac{3}{4}$ brennbarer Wasserstoff, $\frac{1}{4}$ reaktionsträger Stickstoff ist. Im Zusammenhang mit dem Molekulargewicht des reinen Stickstoffs (vgl. S. 35) 28,016 und dem des Ammoniaks 17,032 folgt als einfachste Erklärung der Volumenverhältnisse bei der Zersetzung des Gases die Formel: $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$. Da die Formel des Salzsäuregases, wie wir sehen werden, HCl ist und je ein Volumen beider Gase, also nach Avogadro auch je ein Mol der beiden Gase zu Salmiak zusammentreten, ist dessen Formel $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$. Diese metallähnliche Gruppe NH_4 , die in allen Ammonsalzen vorhanden ist, die im freien Zustand kaum bekannt ist, nennt der Chemiker das „Radikal Ammonium“.

Die Lösung des Ammoniakgases in Wasser, die die Eigenschaften einer schwachen Base hat, enthält sicher wie alle Lösungen von Basen die Gruppe OH , vgl. NaOH , das beim Auflösen von Natriummetall in Wasser unter Wasserstoffentwicklung entsteht (S. 42), so daß die unter Wärmeentwicklung verlaufende Auflösung des Ammoniakgases in Wasser wahrscheinlich von der (unvollständig verlaufenden) Reaktion begleitet ist: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$ und in der basischen wässrigen Lösung neben viel NH_3 gewisse Mengen der in freiem Zustand nicht bekannten Base Ammoniumhydroxyd enthalten sind.

Die bei der Destillation von Stein- (weniger Braun-) Kohle gewonnenen Ammoniakmengen stiegen vor dem Kriege mit jedem Jahre und gaben, in Schwefelsäure H_2SO_4 aufgefangen, das Ammonsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, das als gut wirksamer Kunstdünger gebraucht wurde und uns in steigendem Maße von der Einfuhr des Chilesalpeters, soweit

dieser für die Landwirtschaft gebraucht wurde, unabhängig machte. Ammonsalze wirken als Dünger nicht so schnell wie Salpeter, weil sie erst durch die Wirkung von Bodenbakterien in Salpeter umgewandelt werden müssen, ehe die Pflanze sie verwerten kann.

Die Bildung von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff war lange vergeblich versucht worden. Warum die früheren Versuche mißlingen, stellte im ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts die systematische Arbeit deutscher Gelehrter, Nernst und Haber, klar. Betrachtet man die Bildungsformel, die durch Hinzufügung der Wärmetönung vervollständigt ist: $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3 + 2 \times 11 \text{ kcal}$, bzw. die Zersetzungsformel: $2 NH_3 = N_2 + 3 H_2 - 2 \times 11 \text{ kcal}$, so ergibt sich folgendes: Da aus 4 Molen Gas bei der Bildung von Ammoniak 2 Mole werden, also das Volumen auf die Hälfte zurückgeht, muß das Gleichgewicht nach dem Le Chatelierschen Satz (vgl. S. 8) um so mehr nach der Bildungsseite verschoben sein, je höher der Druck ist; Druckerhöhung begünstigt also die Bildung von Ammoniak. Da die Bildung unter Wärmeentwicklung verläuft, muß das Gas wie der Wasserdampf (vgl. S. 41) bei immer höheren Temperaturen immer stärker zerfallen, d. h. die besten Bedingungen zur Ammoniakherstellung aus den elementaren Komponenten sind tiefe Temperatur und hoher Druck. Da aber bei tiefen Temperaturen alle Gasreaktionen träge verlaufen, indessen alle unter Wärmeentwicklung verlaufenden Reaktionen durch Katalysatoren beschleunigt werden können, galt es, eine drucksichere Apparatur zu konstruieren und einen geeigneten Katalysator ausfindig zu machen, der bei möglichst tiefer Temperatur, wo also eine große Menge Ammoniak neben Wasserstoff und Stickstoff existenzfähig ist, die trägen Gasmolekeln zur Reaktion bringt. Das gelang Haber in mühseligen, in immer größerem Maßstabe durchgeführten Versuchen, die schließlich in der Hand von Bosch und Mittasch zu einer neuen Großindustrie, der Hochdrucksynthese des Ammoniaks in der Badischen Anilin- und Sodafabrik, führten. Diese Industrie ist ein Triumph der deutschen Wissenschaft und der deutschen Technik.

Die folgende Tabelle gibt die Haberschen Resultate wieder: Volumprozent Ammoniak im Gleichgewicht mit dem Gemisch von 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff ¹⁾ ($N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$) a. f. S.

Man sieht, daß die Ausbeute bei höheren Temperaturen dem Druck ungefähr proportional ist. Es ist also für die Technik wichtig, möglichst hohe Drucke anzuwenden. Doch ist dem Bestreben aus reinen Festigkeitsgründen bald eine Grenze geboten, da Stahl schon bei gewöhnlicher Temperatur für hochkomprimierten Wasserstoff etwas durchlässig ist und hier, weil die besten oder die technisch verwendbaren Katalysatoren erst bei höheren Temperaturen wirksam werden, bei Rotglut gearbeitet werden muß, wo die Durchlässigkeit noch größer ist. Die theoretisch besten Katalysatoren, seltene Metalle, kommen für die

¹⁾ Vgl. Haber, Fünf Vorträge, Springer 1924; Diagramm s. S. 62.

Technik nicht in Betracht, man arbeitet mit besonders präpariertem Eisenoxyd. Durch Verwendung von reinem Eisen als innerster Wand des Druckgefäßes und festem Stahl als druckresistenter äußerer Wand kann man bei 5 bis 600^o mit etwa 200 Atm. sicher arbeiten. Man erreicht die maximale Ausbeute an Ammoniak nicht (das würde zu starke Kühlung des Katalysators und zu viel Zeit beanspruchen), sondern begnügt sich mit etwa 8 Vol.-Proz. Ammoniak. Vorbedingung ist große Reinheit der eintretenden Gase, Freiheit von Sauerstoff (um Knallgasbildung und damit Explosionen zu verhindern) und Abwesenheit von Verunreinigungen, die den sehr empfindlichen Katalysator in

Grad	Druck von Atmosphären			
	1	30	100	200
	Volumprocente NH ₃ :			
200	15,3	67,6	80,6	85,8
300	2,18	31,8	52,1	62,8
400	0,44	10,7	25,1	36,3
500	0,129	3,62	10,4	17,6
600	0,049	1,43	4,47	8,25
700	0,0223	0,66	2,14	4,11
800	0,0117	0,35	1,15	2,24
900	0,0069	0,21	0,68	1,34
1000	0,0044	0,13	0,44	0,87

seiner Wirkung schädigen („vergiften“). Das Gasmisch tritt komprimiert in den Apparat, wärmt sich an dem Katalysatorgefäß, das, um die Ausbeute nicht herabzudrücken, gekühlt werden muß, vor (Gegenstromprinzip unter bester Wärmeausnutzung), das gebildete Ammoniak wird durch Verflüssigung oder Auflösung in Wasser entfernt, der unverbundene Rest wird, durch neues Gasmisch ergänzt, wieder durch das Katalysatorgefäß gepumpt, so daß der Betrieb kontinuierlich ist. Energie wird fast nur zur Herstellung des Wasserstoffs benötigt. Claude in Frankreich hat ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem Drucke von 1000 Atm. benutzt werden.

Ammoniak ist als stark wasserstoffhaltiger Stoff unter Umständen brennbar. Leitet man in einen Kolben, der starkes Ammoniakwasser enthält und beim Erhitzen Ammoniak abgibt, Sauerstoff ein, so tritt je nach den Konzentrationsbedingungen eine gelbe Flamme oder eine Verpuffung auf. Platin ist auch hier ein guter Katalysator. Man bringt in einen mit starker Ammoniaklösung beschickten und schwach erwärmten Kolben eine Spirale aus dünnem Platindraht und sendet einen elektrischen Strom durch die Spirale, so daß sie dunkelrot glüht; leitet man nun einen Luftstrom in den Kolben, so glüht die Spirale hell auf, auch wenn man den Heizstrom unterbricht, ein Zeichen, daß eine wärmeliefernde Reaktion einsetzt. Gleichzeitig entstehen weiße Nebel: das Ammoniak verbrennt unter Wärmeentwicklung zu Wasserdampf und zu Oxyden des Stickstoffs, die mit dem Wasserdampf Säuren geben; diese verbinden sich mit dem Ammoniak zu festen Ammonsalzen,

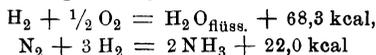
die als Nebel im Gasraum schweben und sich schließlich in der Ammoniakflüssigkeit lösen. Dieser wichtige Versuch ist die Grundlage zu einer neuen Industrie geworden, der Herstellung von Salpetersäure aus gasförmigem Ammoniak. Würde man den besten Katalysator nehmen, den wir kennen, Platinmohr, so würde die Reaktion so verlaufen, daß das Maximum an Wärme frei wird: es würde das Ammoniak zu Wasser und elementarem Stickstoff verbrennen ¹⁾, d. h. der mühsam in chemische Fesseln geschlagene Stickstoff, der „Junggeselle unter den Elementen“, würde sich den lästigen Fesseln wieder entledigen, und alle Mühe wäre umsonst gewesen. Wählt man aber mit W. Ostwald blanken Platindraht, der mit seiner geringeren Oberfläche ein schlechterer Katalysator ist, so faßt man ein Zwischenstadium des komplizierten Prozesses: die Bildung von Wasser, die unter Wärmeentwicklung verläuft, und die Bildung von Stickoxyd, das unter Wärmeabsorption entsteht. Wir haben eine exotherme und eine endotherme Reaktion „gekoppelt“ und behalten 90 bis 95 Proz. des im Ammoniak enthaltenen Stickstoffs in der wertvolleren gebundenen Form als Oxyd, aus dem wir die noch wertvollere Salpetersäure darstellen können. Diese Reaktion hat uns im Kriege erlaubt, die alle Erwartungen übersteigenden Mengen Salpetersäure darzustellen, die zur Verteidigung unseres Landes und der unserer Bundesgenossen erforderlich war, nachdem Chilesalpeter nicht mehr ins Land gelangen konnte.

Stickstoff und Wasserstoff bilden noch andere Verbindungen miteinander als das Ammoniak, doch sind diese von technisch geringer Bedeutung. Auf kompliziertem Wege läßt sich eine Säure, die Stickstoffwasserstoffsäure, mit 3 Atomen N auf 1 Atom H darstellen, welche ebenso wie ihre Verbindungen sehr labil ist und unter starker Wärmeentwicklung und Explosion zerfällt. Salze dieser Säure explodieren so brisant, daß man sie als „Initialzündler“ verwendet. Jede Patrone enthält unter dem Pulver ein Zündhütchen; in diesem befindet sich ein Explosivstoff, der schon bei Schlag zerfällt (beim Abdrücken des gespannten Hahns); sein Zerfall gibt eine Explosionswelle, die so stark ist, daß auch das träge Pulver in immer schnellere Zersetzung gerät. Früher füllte man die Zündhütchen mit Knallquecksilber, jetzt nimmt man vielfach Bleiazid, das Bleisalz jener Stickstoffwasserstoffsäure, PbN_6 .

Salpetersäure und Stickoxyde.

Übergießt man in einer Retorte Chilesalpeter mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt, so findet eine Umsetzung statt. Die stärkere, aber flüchtige Salpetersäure wird von der schwächeren, aber weniger flüchtigen Schwefelsäure partiell verdrängt, die Salpetersäure entweicht

¹⁾ Aus den Reaktionsgleichungen



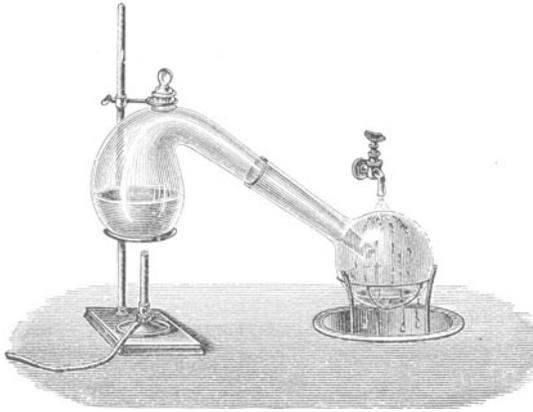
folgt:



durch den Hals der Retorte, Schwefelsäure setzt sich teilweise an ihre Stelle usf. So kann man allmählich die gesamte Salpetersäure in Freiheit setzen und in einem vorgesteckten Gefäß (vgl. Fig. 13) auffangen. Bei solcher Destillation in der Hitze spielt also die verschiedene Flüchtigkeit die Hauptrolle, nicht die verschiedene Stärke. Erhitzt man ein Salz der starken, aber flüchtigen Salpetersäure mit reinem Sand, d. h. der extrem schwachen, aber gar nicht flüchtigen Kieselsäure, so kann man durch Glühen die gesamte starke Säure durch die kaum mehr als Säure anzusprechende Kieselsäure verdrängen (Bestimmungsweise des Gehalts von salpetersauren Salzen).

Die Salpetersäure, die sich in unserem Versuch in der „Vorlage“ ansammelt, ist eine durch Zersetzungsprodukte, Verbindungen von Stick-

Fig. 13.



Freimachen und Destillieren von konzentrierter Salpetersäure.

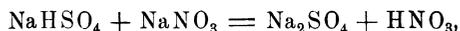
stoff und Sauerstoff, gelbgefärbte Flüssigkeit, die eine der kräftigsten Reagenzien des Chemikers darstellt. Fast alle Metalle, außer Gold und Platin, löst die Salpetersäure unter Bildung von Lösungen der betreffenden salpetersauren Salze und unter Entwicklung dicker, gelber bis brauner Dämpfe (wieder Stickoxyde) auf. Da man mit Hilfe von Salpetersäure Silber von dem unlöslichen Gold scheiden kann, hieß die Säure im Mittelalter „Scheidewasser“. Im Kunstgewerbe benutzt man mäßig konzentrierte Salpetersäure zur Herstellung von Radierungen: eine Kupferplatte wird mit einem aus Asphalt und Terpentinöl bestehenden Ätzgrund überzogen, in den der Künstler mit der Radier- nadel mit leichter Hand die Zeichnung einträgt; bei jedem Strich wird das Kupfer mehr oder minder stark freigelegt. Nach Fertigstellung der Zeichnung wird die Platte mit Salpetersäure übergossen, die das freigelegte Kupfer löst, so daß furchenförmige Vertiefungen entstehen, der Ätzgrund wird entfernt, die Platte mit Druckerschwärze eingerieben, die in den Vertiefungen haftet und beim Drucken (Hindurchwinden durch zwei Walzen) an das Papier abgegeben wird.

Den Gehalt einer Lösung, die nur einen einzigen fremden Stoff enthält (z. B. reine, stickoxydfreie Salpetersäure), kann man leicht und schnell aus dem spezifischen Gewicht ablesen, falls man (in Form einer Tabelle oder bequemer in Form einer Kurve) den Zusammenhang zwischen spezifischem Gewicht und Gehalt bestimmt und aufgezeichnet hat. Für schnelle, aber mäßig genaue Bestimmungen des spezifischen Gewichtes benutzt man in der Praxis die bekannten Aräometer. Bei Ammoniak mit dem kleinen Molekulargewicht 17 sinkt das spezifische Gewicht mit steigendem Gehalt, bei fast allen anderen Stoffen steigt es.

s 15 ⁰ /15 ⁰	NH ₃ Proz.	s 15 ⁰ /4 ⁰	HNO ₃ Proz.	Bemerkung
1,000	0,00	1,000	0,10	s 15 ⁰ /4 ⁰ bedeutet, daß, wie üblich, das spezifische Gewicht des Wassers von 4 ⁰ , s 15 ⁰ /15 ⁰ , daß das des Wassers von 15 ⁰ als Einheit angenommen ist.
0,996	0,91	1,010	1,90	
0,992	1,84	1,020	3,70	
0,986	3,30	1,030	5,50	
.....	

Da der Salpeter, der früher die Hauptquelle für Stickstoffverbindungen war, im Lateinischen nitrum heißt, nannte man den Stickstoff Nitrogenium, d. h. den Salpetersäure erzeugenden Stoff, abgekürzt N, und die Salze der Salpetersäure Nitrate. So ist der Chilesalpeter Natriumnitrat, der Konversionssalpeter Kaliumnitrat. Analysen haben für die Salpetersäure die Formel HNO₃ ergeben.

Ein Salz entsteht aus einer Säure durch Ersetzung des oder der Wasserstoffatome durch Metalle. Metalle, die an die Stelle eines Wasserstoffatoms treten, nennt man einwertig, entsprechend andere zwei-, drei-, vierwertig. Natrium und Kalium (wie auch das hypothetische Ammonium) sind einwertig. Die Formel des Natriumnitrats ist also NaNO₃, entsprechend KNO₃ und NH₄NO₃. Schwefelsäure enthält zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome, ihre Formel ist laut Analyse H₂SO₄. Jedes Wasserstoffatom ist einzeln ersetzbar. Tritt nur ein Na-Atom an Stelle eines Wasserstoffatoms, so resultiert ein Salz NaHSO₄, das noch ein mit saurem Charakter begabtes Wasserstoffatom enthält und entsprechend sauer reagiert. Dieses Salz entsteht, wenn man Chilesalpeter bei mäßiger Hitze mit Schwefelsäure behandelt: NaNO₃ + H₂SO₄ = NaHSO₄ + HNO₃. Natriumnitrat + Schwefelsäure gibt Natriumbisulfat, oder saures schwefelsaures Natrium + Salpetersäure. Würde man bei höherer Temperatur das NaHSO₄ nochmals mit Salpeter erhitzen, so würde auch das letzte Wasserstoffatom mit dem Salpeter reagieren:



aber bei der dazu nötigen Temperatur zersetzt sich die Salpetersäure bereits so stark, daß man sich mit der ersten Reaktionsstufe begnügt.

Konzentrierte, mit Stickoxyden beladene Salpetersäure ist ein so kräftiges Oxydationsmittel, daß ein darin eingetauchter glimmender Span trotz der Gegenwart des Wassers hell aufbrennt und weiterbrennt.

Ähnlich stark oxydiert geschmolzener Salpeter (am bequemsten Kalisalpeter): Ein in einen kleinen, mit geschmolzenem Salpeter gefüllten Tiegel geworfenes Stückchen Schwefel oder Holzkohle brennt unter hellem Licht weiter zu schwefelsaurem oder kohlen-saurem Kalium, während der Salpeter reduziert wird und zunächst 1 Atom Sauerstoff abgibt (Bildung von KNO_2 oder salpetrigsaurem Kali). Im alten Schwarzpulver wurde eine ähnliche Reaktion benutzt, wobei sich eine ganze Reihe von festen Kalisalzen bildet, die teils als Rauch entweichen, teils den Lauf verschmierten und angriffen; darum benutzt man jetzt nur noch organische Nitroverbindungen, die ohne Rückstand und schneller (brisanter), auch mit größerer Gas- und Wärmeentwicklung verbrennen (rauchlose Pulver). Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 , das Sauerstoff und verbrennlichen Wasserstoff enthält und nur gasförmige Verbrennungsprodukte gibt, ist die Basis für viele moderne brisante Sprengstoffe.

Stickoxyde.

Während Salz- und Schwefelsäure mit Metallen, falls diese sich überhaupt in den Säuren lösen, Wasserstoff entwickeln, tritt Wasserstoff bei der Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure nicht auf, sondern es entwickeln sich gelb bis braun gefärbte Gase, die Verbindungen aus Stickstoff und Sauerstoff sind. Der Grund ist der, daß der sich primär entwickelnde Wasserstoff die zersetzliche Salpetersäure sekundär zu Stickoxyden reduziert. Man kann folgende Formeln aufstellen: $\text{HNO}_3 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$; $\text{HNO}_3 + 3\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$, ja die Reduktion kann bis zum elementaren Stickstoff und sogar bis zu Stickstoff-Wasserstoffverbindungen getrieben werden. Sendet man z. B. durch die Lösung eines Nitrates einen elektrischen Strom und macht die Kathode klein, so daß dort, wo sich Wasserstoff entwickelt, die „Stromdichte“ groß ist, so kann man nach einiger Zeit in der Tat die Entstehung von Ammonsalz nachweisen. Bei den multiplen Proportionen (S. 9) sahen wir, daß es eine ganze Reihe von Sauerstoff-Stickstoffverbindungen gibt (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5), von denen wir nur die zwei wichtigsten zu besprechen brauchen: das Stickoxyd NO und das Stickstoffdioxid NO_2 .

Erhitzt man 30- bis 35 proz. Salpetersäurelösung schwach mit Kupferdrehspänen und wäscht das sich entwickelnde Gas mit einer basischen Lösung, wie Natronlauge, um die mitgerissene Säure zu entfernen, so entsteht ein neutrales Gas, das, über Wasser aufgefangen, vollkommen farblos ist und nach seinem spezifischen Gewicht das Molekulargewicht $30 = 16 + 14$ hat, dem also die Formel NO zukommt. Es hat keine sauren Eigenschaften, da es die Waschflasche mit Natronlauge unabsorbiert passiert; auch ist es kein Oxydationsmittel.

Die merkwürdigste Eigenschaft des Gases ist, daß es sich in der Kälte mit jeder Spur Sauerstoff bzw. Luft gelb bis braun färbt. Nimmt man einen über Wasser mit dem Gase gefüllten Zylinder aus der

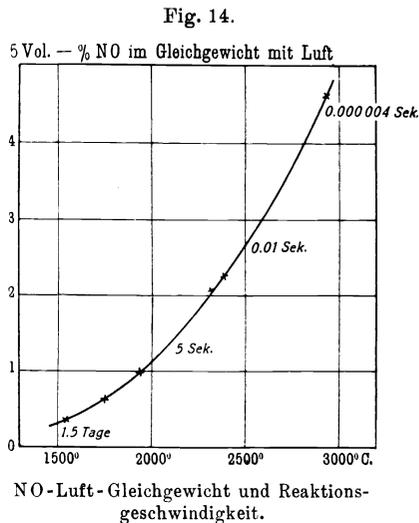
pneumatischen Wanne, indem man seine Öffnung mit einer Glasplatte verschließt, und entfernt die Glasplatte nach dem Hinstellen des Zylinders, so sieht man, wie bei der allmählichen Diffusion von Luft in den Zylinder, von Gas aus dem Zylinder in die Luft eine fortschreitende, immer tiefere Bräunung einsetzt. Sie schreitet langsam vor, da die spezifischen Gewichte von NO und Luft fast gleich sind (Mol.-Gew. 30 bzw. mittleres Mol.-Gew. 29, vgl. S. 36). Messungen haben ergeben, daß 1 Vol. des Stickoxyds NO mit $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff 1 Vol. des neuen, braunen Gases ergibt, daß also die Gleichung gilt: $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}_2$. Das Molekulargewicht der neuen braunen Verbindung und ihre Farbe hängen merkwürdigerweise von der Temperatur ab. Genaue Messungen haben gezeigt, daß sich 2 Molekeln des braunen Gases bei tiefen Temperaturen zu farblosem N_2O_4 zusammenlegen, „polymerisieren“, daß diese Verbindung mit steigender Temperatur in regelmäßiger Weise in braunes NO_2 dissoziiert, während das Gas bei noch höheren Temperaturen wieder in Stickoxyd NO und Sauerstoff zerfällt. Jeder Temperatur und jedem Druck entspricht ein bestimmtes Gleichgewicht, dessen zahlenmäßige Daten aber für uns kein Interesse haben. Wenn NO_2 mit steigender Temperatur in NO und Sauerstoff zerfällt, muß

die Bildung mit Wärmeentwicklung, der Zerfall mit Wärmeabsorption verknüpft sein (Satz von Le Chatelier, S. 8), was auch kalorimetrisch gefunden worden ist. Das Stickstoffdioxyd ist ein starkes Oxydationsmittel, das aus Jodkalilösung sofort Jod frei macht, wie Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd.

Technisch wichtig ist, daß sich das Stickstoffdioxyd mit Basen zu Salzen umsetzt, nämlich zu salpeter- und salpetrigsauerm Salz, während das Stickoxyd das nicht tut.

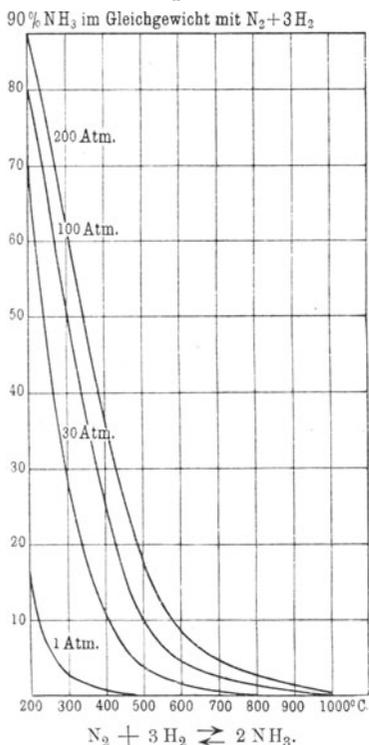


Es entstand, als die Befürchtung auftauchte, daß die chilenischen Salpeterlager eines Tages erschöpft sein könnten, die Frage, ob man nicht direkt aus dem unendlichen Vorrat an atmosphärischem Stickstoff und Sauerstoff Salpetersäure herstellen könnte, um auch in späteren Zeiten gute Ernten sicherzustellen. Dabei mußte das vermutlich erste Produkt NO, das zweite NO_2 sein, das dann in Salpetersäure



oder mit Basen in Nitate überzuführen wäre. Man hatte schon um 1800 beobachtet, daß sich NO oder (sekundär) NO₂ in kleinen Mengen bildet, wenn man durch Luft einen elektrischen Funken schlagen läßt (Cavendish, der dabei konstatierte, daß beim „Funken“ der Luft auch nach Zufuhr von überschüssigem Sauerstoff 1 Proz. unverbunden zurückblieb = Argon, vgl. S. 25).

Fig. 15.



Bunsen hatte ferner bemerkt, daß Spuren von Stickoxyden entstehen, wenn man Knallgas bei Gegenwart von Luft zur Explosion bringt. In beiden Fällen treten lokal sehr hohe Temperaturen auf und bringen N₂ und O₂ zur Verbindung. Aber erst Nernst konnte zu Beginn dieses Jahrhunderts die Verhältnisse ganz klarstellen und damit die wissenschaftliche Grundlage für die direkte Herstellung von Stickoxyden und Salpetersäure aus Luft legen.

Nernst zeigte, daß es sich bei der Bildung von NO aus Luft um ein richtiges Gleichgewicht handelt: $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$. Vom Druck muß dies Gleichgewicht vollständig unabhängig sein, da ja keine Volumveränderung eintritt: aus 2 Molekeln entstehen wiederum 2 Molekeln. Desto abhängiger ist die Lage des Gleichgewichts von der Temperatur, denn 1 Mol NO bildet sich unter Absorption von 21,6 kcal. Da NO unter Energieaufnahme entsteht, liegt keine Möglichkeit vor,

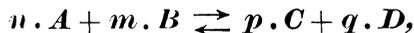
die Erreichung des Gleichgewichts durch irgend einen Katalysator zu erleichtern, da diese keine Energiespender, sondern nur Gelegenheitsmacher sind.

Durch fein ausgedachte und mühsame Untersuchungen konnten Nernst und Jellinek die Lage des Gleichgewichts bei verschiedenen Temperaturen bestimmen und die Temperaturabhängigkeit an der für alle Temperaturen bekannten Wärmetönung der Reaktion verifizieren. Denn thermodynamisch kann man ableiten, daß die Temperaturverschiebung des Gleichgewichts der Wärmetönung parallel geht; vgl. S. 64.

Fig. 14 a. v. S. zeigt, wie nach Nernst die im Gleichgewicht mit Luft befindlichen Mengen NO, in Volumprozenten ausgedrückt, mit steigender Temperatur anwachsen. Fig. 15 gibt zum Vergleich die S. 56 angeführten Ammoniakzahlen graphisch wieder.

Massenwirkungsgesetz. Temperatureinfluß.

Stehen Stoffe, die so miteinander reagieren, daß kein Stoff ganz aufgezehrt wird, miteinander im Gleichgewicht, so verschiebt sich die Gleichgewichtskonzentration jedes Stoffes, wenn man (bei konstant gehaltener Temperatur) die Konzentration eines einzigen Stoffes verändert. Ändert man z. B. im Stickoxydgleichgewicht die Konzentration des Stickstoffs, so ändert sich auch die des Sauerstoffs und des Stickoxyds. Das Gesetz, das diese Verschiebung reguliert, ist ein allgemeines, wichtiges Naturgesetz, das sogenannte „Massenwirkungsgesetz“, das man experimentell gefunden, aber auch aus dem ersten und zweiten Hauptsatz abgeleitet hat. Ist die Reaktionsformel



so stehen die Konzentrationen der verschiedenen Stoffe A bis D dann miteinander im Gleichgewicht, wenn die Konzentration von A , in die n te Potenz erhoben, multipliziert mit der Konzentration von B , in die m te Potenz erhoben, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen von C und D , in die p te bzw. q te Potenz erhoben, einen bestimmten, von den Konzentrationen unabhängigen Wert hat. Diese „Massenwirkungskonstante“ kann noch vom Druck, von der Temperatur und bei Lösungen vom Lösungsmittel abhängen. Die Konzentration eines Stoffes pflegt man kurz so zu schreiben, daß man die Formel des Stoffes in eckige Klammern setzt. Die allgemeine Massenwirkungsformel lautet also bei obigem Reaktionsschema:

$$\frac{[A]^n \cdot [B]^m}{[C]^p \cdot [D]^q} = K.$$

In dem einfachen Falle des Stickoxyds, den wir durchrechnen wollen, lautet die Formel also

$$\frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} = K.$$

Wenn bei 2033° absoluter Temperatur 0,64 Vol.-Proz. NO und bei 2195° absoluter Temperatur 0,97 Vol.-Proz. NO mit Luft im Gleichgewicht stehen, berechnen sich die für diese beiden Temperaturen geltenden Massenwirkungskonstanten folgendermaßen: Es ist in unserem einfachen Falle gleichgültig, in welcher Einheit man die Konzentration ausdrückt; wir können daher direkt mit den von Nernst angegebenen Volumprozenten rechnen. Luft enthält 78 Vol.-Proz. Stickstoff, 21 Vol.-Proz. Sauerstoff (und 1 Proz. Argon). Also ist

$$\frac{[0,64]^2}{[78] \cdot [21]} = 0,000\ 25 = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{[0,97]^2}{[78] \cdot [21]} = 0,000\ 575 = K_2.$$

Der schon mehrmals genannte, geniale holländische Forscher van 't Hoff hat thermodynamisch abgeleitet, wie sich die Massen-

wirkungskonstante mit der Temperatur verschiebt. Der Sinn der Verschiebung hängt, wie schon S. 8 in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, qualitativ von der Wärmetönung der Reaktion Q ab (Le Chatelierscher Satz). van 't Hoff's grundlegende quantitative Formel lautet:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} \quad \text{oder} \quad 2,30 \frac{d \log K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Wenn man die Reaktionswärme Q aus der Temperaturveränderlichkeit der Massenwirkungskonstanten berechnen will, ist also

$$Q = -\frac{RT^2}{dT} \cdot 2,30 d \log K$$

oder bei kleinen Temperaturdifferenzen

$$Q = -2,30 \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} (\log K_2 - \log K_1).$$

In unserem Falle (Stickoxydgleichgewicht bei 2033 und 2195° absolut) ist also

$$Q = -2,30 \cdot 1,987 \cdot 2033 \cdot 2195 \cdot (\log 0,000575 - \log 0,00025) \\ : (2195 - 2033) = -45500 \text{ cal}$$

oder $-45,5$ kcal für 2 Mole NO, für eines also $-22,8$ kcal. Diese Zahl bezieht sich auf die mittlere Temperatur von etwa 1850°, während bei Zimmertemperatur $-21,6$ kcal gefunden war. Der geringe Unterschied der beiden Zahlen erklärt sich zum Teil durch den enormen Temperaturunterschied, denn so gut wie alle Wärmetönungen ändern sich mit der Temperatur, nämlich dann, wenn die entstehenden und die verschwindenden Stoffe verschiedene spezifische Wärmen haben; vgl. S. 99.

Technische Herstellung von Stickoxyden.

Bei allen Reaktionen (vgl. z. B. Knallgas, S. 41) beeinflusst die Temperatur nicht nur die Lage des Gleichgewichts, sondern noch erheblich stärker die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt.

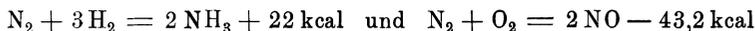
Die Kursiv-Zahlen bei der Kurve in Fig. 14 auf S. 61 bedeuten die Zeiten, die vergehen, bis sich die Hälfte der Gleichgewichtsmenge NO aus Luft bildet.

Hieraus folgt: 1. Man muß möglichst hohe Temperaturen anwenden, wenn man NO mit technisch befriedigender Ausbeute gewinnen will, Temperaturen von 2500 bis 3000°, wie man sie nur mit Hilfe von elektrischen Lichtbogen herstellen kann. 2. Hat man bei diesen hohen Temperaturen NO gewonnen, so gilt es, das Gas möglichst rapide abzukühlen; denn bei 1000 bis 2000° stellt sich das — einer weit kleineren NO-Konzentration entsprechende — Gleichgewicht noch sehr schnell ein; man würde also bei nicht rapider Abkühlung nur die kleinere NO-Ausbeute erhalten, die einer viel tieferen Temperatur ent-

spricht, und der Energieaufwand wäre umsonst gewesen. Auf die Methoden der Darstellung und Abkühlung wird weiter unten eingegangen werden.

Läßt man einen starken elektrischen Lichtbogen in Luft brennen und betrachtet ihn durch ein blaues Glas, so bemerkt man am oberen Rande des Bogens eine gelbliche Zone: diese entsteht durch die Bildung von Stickoxyden, die aber in der nächsten Umgebung der Flamme wieder zerfallen. Tatsächlich beobachtet man doch in Konzertsälen, die mit Bogenlampen beleuchtet sind, keinerlei Auftreten von Stickoxyden; denn diese würden die Atmungsorgane der ausübenden Künstler und Hörer empfindlich angreifen und das Ausüben und Anhören von Musik unmöglich machen! — Entfernt man die heiße Luft rasch aus der Umgebung des Lichtbogens, so kann man auch bei einer gewöhnlichen Bogenlampe die Bildung von Stickoxyden leicht demonstrieren. Über eine in freier Luft brennende Bogenlampe stülpt man einen (eventuell mit Wasser berieselten) großen Glastrichter, dessen Spitze man mit einer Wasserstrahlpumpe verbindet. Die abgesaugte Luft läßt man durch zwei Waschflaschen gehen, die mit Jodkaliumlösung gefüllt sind. Nach kurzer Zeit bräunt sich die Jodkaliumlösung, da die der Einwirkung der Flamme entzogenen Stickoxyde als oxydierende Stoffe aus der Lösung Jod frei machen (s. oben).

Die Wege, die chemische Bindung des atmosphärischen Stickstoffs durch Vereinigung mit Wasserstoff oder durch die hier beschriebene „Selbstverbrennung der Luft“ zu erreichen, unterscheiden sich, wie man sieht, diametral: bei der Herstellung von Ammoniak drehte es sich darum, bei möglichst tiefen Temperaturen und mit einem (gut zu kühlenden) Katalysator zu arbeiten, daneben bei möglichst hohem Druck; hier muß man möglichst hohe Temperaturen und nachher möglichst intensive Kühlung anwenden; der Druck hat keinen Einfluß. Die beiden Formeln



geben den Schlüssel für das Verständnis der beiden so verschiedenen Arbeitsweisen. Sie erlauben dem Chemiker, alles abzulesen.

Im Anschluß an Nernsts Bestimmungen des Gleichgewichts hat man drei verschiedene Anordnungen erdacht und ausgeführt, um den Zweck (hohes Erhitzen, rapides Abkühlen) zu erreichen. Nach Birckland und Eyde läßt man einen hochgespannten Wechselstromlichtbogen zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagnets brennen. Das magnetische Feld „bläst“ den Bogen seitlich ab; da die Stromrichtung 50 mal in der Sekunde wechselt, wird der Lichtbogen zu einer dünnen Flammenscheibe von etwa 2 m Durchmesser zerpeitscht, durch die die Luft hindurchgejagt wird. Die Lichtsonne brennt in einer Kapsel aus feuerfestem Stein; die eintretende Luft wird durch die Abgase vorgewärmt. — Schönherr ordnet seinen fadenförmigen Lichtbogen in einem 7 m langen Rohre an, in das die Luft tangential einströmt und

den Bogen mitreißt, so daß er in der Achse des Rohres brennt und von dem starken Luftstrom umkreist wird. — Pauling läßt einen Bogen zwischen zwei ><-förmig gekrümmten „Hörnerblitzableitern“ entstehen; der sich bildende Luftstrom nimmt den Bogen nach oben mit, er reißt ab, eine neue Flamme wandert von unten nach usf.

Die folgende kleine Tabelle gibt die Ausbeute an (Vol.-Proz. NO in den Abgasen und Gramm Salpetersäure pro Kilowattstunde):

	Vol.-Proz. NO	Gramm HNO ₃ pro KW-Std.
Birkeland-Eyde . .	1,5—2	70
Schönherr	1,5—2,5	75
Pauling	1 —1,5	60

Da bestenfalls nur etwa 3 Proz. der aufgewendeten Energie wirklich zur Salpetersäureherstellung ausgenutzt werden, ist es klar, daß das Verfahren selbst da, wo große Wasserkräfte sehr billig zur Verfügung stehen wie in den norwegischen Fjorden, kein gutes Geschäft bedeutet. Man wendet sich daher auch in Norwegen anderen Verfahren zu, die mit weniger Aufwand mehr Luftstickstoff zu binden erlauben.

Aus dem NO der Abgase entsteht in großen Kühlkammern NO₂, dieses wird in großen Rieseltürmen mit viel Luft in verdünnte Salpetersäure verwandelt, die durch Eindampfen konzentriert wird. Da Salpetersäure schwer transportabel ist, neutralisiert man sie mit der billigsten Base, mit Kalk, und bringt Calciumnitrat, das man in flüssigem Zustand in eiserne Fässer laufen läßt, als festen „Norgesalpeter“ in den Handel. Doch hat die Produktion niemals auch nur annähernd einen Vergleich mit der des chilenischen Natursalpeters ausgehalten.

Verbindungen des Stickstoffs mit Kohlenstoff.

Die dritte Art, Luftstickstoff zu binden, ist chemisch die komplizierteste; sie führt über das bekannte Calciumcarbid zu einer komplizierten Cyanverbindung. Unter Cyan versteht man ein Radikal, also (vgl. Ammonium, S. 54) eine Atomgruppe, die in freiem Zustand nicht existenzfähig ist, aber wie ein Element chemische Verbindungen liefert. Das Cyanradikal besteht aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Stickstoff, hat also die Formel CN. Den Namen (*κύανος* heißt tiefblau) hat das Radikal von einer komplizierteren Verbindung, die für das Cyanradikal so charakteristisch ist, daß man sie zum Nachweis von Cyaniden benutzt.

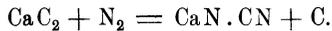
Erhitzt man stickstoffhaltige tierische oder pflanzliche Abfälle unter Luftabschluß mit metallischem Kalium oder Natrium oder mit den kohlen-sauren Salzen dieser Metalle, so entsteht Cyannatrium oder Cyankalium. Das ist z. B. der Fall, wenn man die stark kalihaltigen Rückstände der Zuckerfabrikation, die Schlempe, verkocht. Ein besonders

leicht kristallisierendes, also leicht zu reinigendes Salz erhält man bei Gegenwart von Eisenvitriol, es enthält Eisen, Kalium und die Cyangruppen und heißt nach der früheren Herstellungsweise „gelbes Blutlaugensalz“. Bringt man einen Tropfen der Lösung mit einem höher oxydierten Eisensalz zusammen, so entsteht sofort ein blauer Niederschlag (vgl. den Demonstrationsversuch zur Erhaltung der Masse, S. 2). Nach diesem blauen Niederschlag, dem sogenannten Preußischblau, heißt die Säure, die man aus Cyankalium oder Cyannatrium mit Hilfe der stärkeren Schwefelsäure frei machen kann, „Blausäure“ und heißen sämtliche Verbindungen, die das Radikal CN (auch Cy geschrieben) enthalten, Cyanide. Ähnliche Eisencyanverbindungen entstehen, wenn man rohes Leuchtgas, das als Zersetzungsprodukt des fossilen Pflanzeneiweißes stets flüchtige Cyanverbindungen enthält, mit Eisenhydroxyd behandelt, um die giftigen Cyanverbindungen zu entfernen.

Bekanntlich ist das leicht lösliche Cyankali und noch mehr die leicht lösliche und leicht flüchtige Blausäure eines der stärksten und vor allem am schnellsten wirkenden Gifte. Zum Vertilgen von Schildläusen, Mehlmotten und anderem Ungeziefer verwendet man neuerdings Blausäure mit bestem Erfolge. In kleinsten Mengen ist Blausäure nicht schädlich; so ist es z. B. in den innersten Kernen von Steinobst locker gebunden vorhanden und wird leicht aus ihnen frei gemacht, es findet sich daher in kleinen Mengen in den über zerstoßenen Kirsch- oder Pflaumenkernen destillierten Alkoholis (Kirschwasser usw.). In der Technik werden die leicht löslichen Cyanide der Alkalimetalle Kalium und Natrium viel benutzt, um die letzten Spuren Gold oder Silber aus dem gepochten Gestein zu entziehen, ferner dienen Lösungen, wie sie beim Extrahieren von Gold und Silber mit KCN entstehen, zum galvanischen Vergolden und Versilbern. Die moderne Technik hat viel Wege geschaffen, um zu Cyaniden und zu Verbindungen, die sich davon ableiten, zu gelangen. Man kann Natrium mit Ammoniak behandeln, wobei nach der Formel $\text{Na} + \text{NH}_3 = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{NaNH}_2$ die Verbindung „Natriumamid“ entsteht, in diese kann man Kohlenstoff einführen und die Verbindung $\text{Na}_2\text{N} \cdot \text{CN}$ (Natriumcyanamid) bilden. Man kann aber auch den umgekehrten Weg gehen und das Metall zuerst an Kohlenstoff kuppeln und dann Stickstoff in das Molekül einführen, um zu Cyaniden zu gelangen. Das war bei Verwandten des Calciums gelungen. Als man aber das billigere Calciumcarbid von der Formel CaC_2 in der Hitze mit Stickstoff behandelte, resultierte nicht das erwartete Calciumcyanid $[\text{Ca}(\text{CN})_2]$, sondern eine andere stickstoffreichere, kohlenstoffärmere Verbindung von der Formel CaCN_2 , deren wissenschaftlicher Name Calciumcyanamid ist (s. unten), während sie unter ihrem Vulgärnamen Kalkstickstoff bekannter ist.

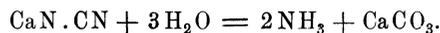
Entzieht man dem Ammoniak NH_3 ein H-Atom, so resultiert das einwertige Radikal NH_2 , die sogenannte Amidogruppe. Sie bildet mit dem ebenfalls einwertigen Natrium die oben erwähnte Verbindung $\text{Na} \cdot \text{NH}_2 = \text{Natriumamid}$. Ferner kann das einwertige Amid mit dem

ebenfalls einwertigen Cyan zu $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$ zusammentreten; das resultierende „Cyanamid“ ist eine schwache Säure, die zwei durch Metalle ersetzbare H-Atome enthält. Das Natriumcyanamid hat also die Formel $\text{Na}_2\text{N} \cdot \text{CN}$ und das Salz des zweiwertigen Calciums $\text{CaN} \cdot \text{CN}$. Das Calciumcarbid kann man als Salz des Acetylens, C_2H_2 (vgl. S. 106), auffassen: CaC_2 . Die Formel, die die technische Gewinnung des Kalkstickstoffs wiedergibt, lautet also:



Um Calciumcarbid zu gewinnen, braucht man viel Energie. Man muß gebrannten Kalk CaO mit viel Koks zusammenschmelzen, was nur bei der Temperatur von elektrischen Lichtbögen vor sich geht. Außerdem wird bei der Reaktion noch eine große Energiemenge absorbiert. Die gesamten Alpen sind mit einem Kranz von Calciumcarbidfabriken umgeben (Oberbayern, Schweiz, Frankreich, Oberitalien, Österreich), in denen die Wasserkräfte der Alpenflüsse ausgenutzt werden. Die Aufnahme von Stickstoff durch das Calciumcarbid geschieht unter Wärmeentwicklung, aber nur bei recht hoher Temperatur, so daß auch für die Einleitung der Reaktion etwas Energieaufwand nötig ist. Der Kalkstickstoff ist niemals reines Calciumcyanamid, denn er enthält stets freie Kohle (vgl. die Bildungsformel), ferner stets etwas unzersetztes Carbid, auch gebrannten Kalk und all die anderen Verunreinigungen des Calciumcarbids (Phosphor- und Schwefelverbindungen aus dem Koks, die dem aus Carbid mit Wasser gewonnenen Acetylen den unangenehmen Geruch verleihen).

Während der Ammonstickstoff für die Pflanze unschädlich ist, nur erst im Boden durch Bakterien zu Nitratstickstoff oxydiert werden muß, sind die Verbindungen, die durch die Kohlensäure des Bodens aus dem Kalkstickstoff entstehen, für die Pflanze direkt giftig. Man muß den Kalkstickstoff daher etwa 14 Tage vor der Saat in den Boden bringen, damit allmählich durch Bakterieneinwirkung Ammoniakverbindungen entstehen, aus denen sich dann Nitrat bildet. Der Weg ist also kompliziert, in bakterienarmem Boden ist man leicht Fehlschlägen ausgesetzt; dazu hat der Kalkstickstoff sehr unangenehme Eigenschaften: er streut sich schlecht, reizt die Schleimhäute u. dgl. Andererseits führt er dem Boden keine Säure zu wie z. B. Ammonsulfat, dessen Schwefelsäure Zufuhr von Kalk notwendig macht. Es gibt ein einfaches Mittel, den unbequemen Kalkstickstoff in eine bequeme Stickstoffverbindung überzuführen. Da der Kalkstickstoff zwei ganz verschiedene N-Atomgruppen, die Amido- und die Cyangruppe enthält, ist der Stoff sehr reaktionsfähig. Behandelt man ihn mit hochgespanntem Wasserdampf, so setzt er sich merkwürdigerweise glatt um in Ammoniak und kohlen-sauren Kalk, die beide (das Ammoniak nach der Neutralisation) zu Düngerzwecken gut geeignet sind:



In Norwegen und an anderen Stellen, wo man früher nach anderen Methoden Stickstoff band, geht man nun mit weit besserer Stickstoffausbeute folgendermaßen vor:

1. Kalk + Koks + Energie gibt Calciumcarbid.
2. Calciumcarbid + Stickstoff gibt Kalkstickstoff.
3. Kalkstickstoff + Wasserdampf gibt Ammoniak.
4. Ammoniak + Luft gibt Stickoxyd und schließlich Salpetersäure.
5. Salpetersäure + Ammoniak gibt Ammonnitrat.

Nach folgender Zusammenstellung kann man die Ausbeuten und Unkosten der verschiedenen Methoden miteinander vergleichen:

1 Kilowattjahr erlaubt nach Birkeland-Eyde 130 kg atmosphärischen Stickstoff zu binden, nach Haber-Bosch 830, nach dem Kalkstickstoffverfahren 380. Setzt man die Wirksamkeit des Nitratstickstoffs im Chilesalpeter = 1, so ist die des Ammoniakstickstoffs im Ammonsulfat = 0,8 und die des Stickstoffs im Kalkstickstoff = 0,75. 1913 kostete 1 kg Stickstoff im Norgesalpeter und im Ammonsulfat 1,37 *M.*, im Kalkstickstoff 1,18 *M.*, im Chilesalpeter aber 1,43 *M.* Der Herstellungspreis ist indessen (nach einer amerikanischen Quelle auf Goldmark umgerechnet) für 1 kg Stickstoff in 35proz. Salpetersäure nach Birkeland-Eyde 0,71 *M.*, im Kalkstickstoff 0,51, im Ammoniak nach Haber-Bosch 0,50 *M.*, im Ammoniak aus Kalkstickstoff 0,63 *M.* Zurzeit kostet 1 kg Stickstoff in künstlichen Ammonsalzen und Nitraten 1,15 *M.*, im Chilesalpeter 1,50 *M.*, im Kalkstickstoff 1,10 *M.*

Weltproduktion (1000 t Stickstoff gebunden).

Nach dem Verfahren	1910	1913	1917	1920	1923
Lichtbogen	5	14	35	30	36
Cyanamid	5	34	230	130	140
Hochdrucksynthese	—	7	110	295	> 300

Die Badische Anilin- und Sodafabrik stellt in Oppau a. Rh. und in Leuna b. Merseburg riesige Mengen von Ammoniak nach Haber-Bosch her, die mit Hilfe von Gips in Ammonsulfat, aber daneben noch nach anderen Methoden in Ammonium- oder Natriumnitrat, Harnstoff, Ammonnitratsulfat und andere hochwertige Düngerarten umgesetzt werden. Daneben haben wir zahlreiche Kalkstickstofffabriken, namentlich Trostberg, in der Nähe des Ausflusses des Chiemsees, so daß wir teils durch Ausnutzung von Wasserkraft, teils durch Ausnutzung der billigen Braunkohle genügend gebundenen atmosphärischen Stickstoff für unsere Landwirtschaft bereitstellen können, und zwar in so mannigfachen Formen, daß wir keine Salpeterimport mehr benötigen¹⁾. Diese wissenschaftlich-technische Eroberung der Luft und die Installation großer Fabriken ist neben der Errichtung großer Aluminiumwerke unser wirtschaftliches Aktivum aus dem Kriege.

¹⁾ Der Weltverbrauch an Chilesalpeter beträgt immer noch reichlich 2 000 000 t, war aber im Kriege, namentlich für Amerikas Pulverfabriken auf 3 000 000 t gestiegen. — Deutschland verbraucht jährlich etwa 300 000 t Stickstoff.

C. Die Halogene und ihre wichtigsten Verbindungen. Periodisches System der Elemente.

Stellt man die Elemente in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte zusammen, so ergeben sich einfache Regelmäßigkeiten. Periodisch kehren Elemente mit ganz ähnlichen Eigenschaften wieder, die sich zwanglos nach Familien ordnen. Die Familienähnlichkeit ist bald mehr, bald weniger ausgeprägt; bei dem ersten Gliede einer Familie ist sie meist etwas verdeckt, bei den späteren mit höherem Atomgewicht deutlicher. Diese Aneinanderreihung der Elemente nennt man das „natürliche“ oder „periodische System“ (vgl. S. 214 u. 215).

Auf ein Edelgas, das die Wertigkeit Null hat, folgt stets ein Element mit der Wertigkeit eins, meistens ein Alkalimetall, dann ein Element mit der Wertigkeit zwei, wie Calcium oder ein verwandtes Element, dann ein drei-, dann ein vierwertiges Element usf. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß die Wertigkeit eines Elementes nicht konstant ist; ein Element hat oft in der stabilsten Verbindung mit Wasserstoff eine andere Wertigkeit als in seiner stabilsten Sauerstoffverbindung. So ist Stickstoff im Ammoniak dreiwertig, in der Salpetersäure hingegen fünfwertig. Tatsächlich ordnet sich der Stickstoff in die fünfte Gruppe des periodischen oder natürlichen Systems ein. Fast stets ist die Summe der hauptsächlichlichen Valenzen (gegen H oder Chlor und gegen O) gleich 8; $3 + 5$ oder wie in der Chlorreihe $1 + 7$ oder in der Schwefelreihe $2 + 6$, beim Kohlenstoff $4 + 4$.

Während wir bisher einzelne Elemente (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff) behandelt haben, kommen wir jetzt zu einer typischen Gruppe von Elementen, den Halogenen ¹⁾, d. h. Salzbildnern, so genannt, weil sie im Gegensatz zu den bisher besprochenen Elementen imstande sind, mit Metallen direkt Salze zu bilden. So gibt Natrium + Chlor direkt Kochsalz, Kalium + Jod das zum Nachweis von Oxydationsmitteln schon öfters benutzte Salz Jodkalium.

Bisher sind von dieser Gruppe vier Glieder bekannt, das Fluor, das Chlor, das Brom und das Jod mit den Atomgewichten und Symbolen: F = 19,00; Cl = 35,46; Br = 79,92; J = 126,92. Mit steigendem Atomgewicht nimmt das spezifische Gewicht regelmäßig zu, die Elemente werden immer weniger flüchtig, ihre Farbe immer tiefer. Bei Zimmertemperatur ist Fluor ein Gas, Chlor ebenfalls, aber schon leicht zu verflüssigen, Brom ist flüssig, Jod fest. Mit steigendem Atomgewicht nimmt ferner die Neigung, Wasserstoffverbindungen zu geben, ab, diejenige, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, zu. Fluor verbindet sich mit Wasserstoff selbst unterhalb des Kondensationspunktes beider Gase noch unter Explosionserscheinung, mit Sauerstoff hingegen überhaupt nicht. Chlorgas explodiert, mit Wasserstoffgas gemischt, bei scharfer Beleuchtung mit ziemlichem Knall, seine Sauerstoffverbindungen

¹⁾ ἅλις = hals = Salz, γεννάειν = gennaein = bilden.

sind unbeständig, neigen sogar zu explosiven Selbstzersetzungen. Bromwasserstoff bildet sich merklich schwerer als Chlorwasserstoff. Jodwasserstoff ist sehr zersetzlich, sein Oxyd haltbar. Also eine typische Abstufung, die in der folgenden Tabelle auch in den Bildungswärmen der betreffenden Verbindungen zum Ausdruck kommt:

Name	Atomgewicht	Aggregatzustand bei Zimmertemperatur	Siedepunkt bei 760 mm	Schmelzpunkt	Dichte beim Siedepunkt	Farbe des Dampfes	Bildungswärme in kcal der	
							Wasserstoffverbindung	Sauerstoffverbindung
Fluor . .	19,00	Gas	- 187 ⁰	- 223 ⁰	1,11	gelb	+ 39	vakat
Chlor . .	35,46	Gas	- 33,6	- 101	1,57	gelbgrün	+ 22	- 17
Brom . .	79,92	flüssig	+ 63	- 7,3	2,96	braun	+ 8,5	-
Jod . . .	126,92	fest	+ 184	+ 113	3,71	violett	- 6,1	+ 45

Die Wärmetönungen beziehen sich auf den Aggregatzustand, den das Element bei gewöhnlicher Temperatur hat; würde man Jodwasserstoff aus Joddampf und Wasserstoffgas herstellen, so würden + 1,6 kcal resultieren, für Bromwasserstoff etwa + 12 kcal, die Zahlen würden sich also nähern, sämtlich positiv werden, aber die typische Abstufung bliebe bestehen.

Nicht in jeder Familie des periodischen Systems ist die Abstufung so stark und regelmäßig wie bei den Halogenen, vorhanden ist sie immer. Solche Regelmäßigkeiten erleichtern dem Chemiker die Übersicht und das Verständnis der scheinbar so regellos mannigfaltigen und komplizierten Verhältnisse bei den rund 90 bekannten Elementen. Die anorganische Chemie ist also nicht ein mixtum compositum von unzusammenhängenden Einzeltatsachen, wie es dem Anfänger scheint. Man hat die Eigenschaften noch unentdeckter Elemente und ihrer Verbindungen qualitativ und quantitativ richtig vorhersagen können. Die moderne Atomtheorie, die in das Innere der Atome zu schauen erlaubt, die sozusagen zu einer vergleichenden Anatomie der (theoretisch) unzerscheidbaren Atome geführt hat, sieht in dem periodischen System der Elemente einen festen gegebenen Rahmen, den sie mit ihren, aus sicheren physikalischen und chemischen Beobachtungen abgeleiteten Bildern ausfüllt. Man weiß genau, wo in dem Maschenwerk des periodischen Systems noch Lücken klaffen, und hat neuerdings eine solche Lücke, von strengen physikalischen Deduktionen und Messungen ausgehend, ausgefüllt: man hat auf Grund von rein physikalischen Beobachtungen (Röntgenspektrum, vgl. S. 14) ein neues Element entdeckt, das alle Chemiker übersehen oder auf Grund von irrigen Beobachtungen an unreinem Material fälschlich in eine ganz andere Familie eingereiht hatten. Man folgte dem Erfahrungsgrundsatz, daß sich verwandte Elemente, da sie ähnliche chemische Eigenschaften besitzen, bei den vielen chemischen Umwandlungen, die die Gesteine im Laufe der Jahrmillionen erleiden, zusammenfinden, und fand das vierwertige „Hafnium“ bei dem vierwertigen Zirkon und Titan. Weitere Einzelheiten des periodischen Systems übergehen wir hier. Interessenten seien auf H. Grimms Darstellung im Chemiker-Kalender hingewiesen.

Chlorwasserstoff.

Das aus dem Ensemble etwas herausfallende Fluor wird später beim Silicium abgehandelt werden. Kein Halogen kommt in der Natur frei vor, da sie sämtlich zu reaktionskräftig sind, um sich in elementarem Zustand längere Zeit zu halten. Am häufigsten und wichtigsten sind die Verbindungen des Chlors.

Seit die Erde sich etwas abgekühlt hatte, schlugen sich Chloride, namentlich Natriumchlorid oder Kochsalz aus der Gasatmosphäre auf der Erdoberfläche nieder; als sich flüssiges Wasser auf der Erde halten konnte, löste sich das Kochsalz auf, und die Lösung sammelte sich an den tiefsten Stellen, so daß das Meer von vornherein salzhaltig war. Im Laufe der Jahrtausende sammelten sich immer mehr lösliche Salze im Meere an. Ozeanwasser enthält im Liter etwa 35 g Salz, davon sind 78 Proz. Kochsalz, etwa 2 Proz. Chlorkalium und 9 Proz. das Chlorid des Leichtmetalls Magnesium. Dunstet ein Meeresteil ein, so scheidet sich von den gelösten Salzen, wenn man von gelöstem kohlen-sauren Kalk absieht, zuerst die Hauptmenge des Kochsalzes aus. So finden sich Kochsalzlager oder Kochsalzquellen an vielen Stellen der Erde. Mitteldeutschland, wo in der Zechsteinzeit ein großes Meer zum Eindunsten kam, ist besonders reich an Salzlagern. Viele Vulkane, wie z. B. der Vesuv, hauchen dauernd Wolken von Chlorwasserstoff oder Salzsäure aus. Doch ist das Kochsalz für sämtliche Chlorverbindungen das gegebene, weil häufigste und billigste Ausgangsmaterial.

Erwärmt man Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure, wie wir es beim Chilesalpeter S. 58 gesehen haben, so tritt dasselbe ein wie dort: die zwar etwas schwächere, aber weniger flüchtige Schwefelsäure macht die stärkere, aber flüchtige Salzsäure frei, die als Gas entweicht und, wo es mit Wasserdampf zusammenkommt, graue Nebel [kleine Tröpfchen von Salzsäurelösung]¹⁾ bildet. Diese Nebelbildung ist für

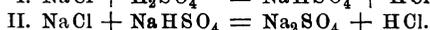
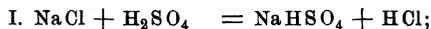
¹⁾ Gas und Wasserdampf treten zu einer Lösung zusammen, die einen erheblich kleineren Dampfdruck hat als reines Wasser, sich also, obwohl beide Komponenten flüchtig sind, nicht halten kann, sondern sich kondensieren muß. Dem kleineren Dampfdruck entspricht (vgl. Fig. 11, S. 49) ein höherer Siedepunkt als der des reinen Wassers.

Gegenüber den einfachen, in jenem *p-t*-Diagramm betrachteten Verhältnissen tritt hier durch die Flüchtigkeit beider Komponenten eine kleine Komplikation ein. Destilliert man eine Salzsäurelösung, so steigt die Temperatur bis zu einem bestimmten Punkte, wo sie konstant bleibt. Bei diesem konstanten Siedepunkt geht ein konstant zusammengesetztes Gemisch über. Ist die ursprüngliche Lösung verdünnter, so destilliert anfangs eine verdünntere Lösung über, bis jene Endkonzentration und jener höchste Siedepunkt erreicht sind; ist die ursprüngliche Lösung konzentrierter, so entweicht anfangs bei tieferer Temperatur mehr Salzsäuregas, bis ebenfalls der End-siedepunkt und jene charakteristische Endkonzentration erreicht ist.

Man könnte in Erinnerung an früher Gesagtes (vgl. S. 20: „Konstanter Siedepunkt ist das Zeichen einer Verbindung“) annehmen, daß jenes Salzsäure-Wasser-Gemisch eine Verbindung darstellt. Dem ist aber nicht so.

das Salzsäuregas charakteristisch. Bringt man Salzsäuregas aber mit gasförmigem Ammoniak zusammen, so entsteht sofort in der Luft ein dicker weißer Nebel von Salmiak, d. h. von weißen NH_4Cl -Kriställchen.

Das Freimachen der Salzsäure aus dem Kochsalz geschieht in den zwei Etappen, daß nacheinander die beiden H-Atome der Schwefelsäure durch Na-Atome ersetzt werden, das zweite H-Atom erst bei höherer Temperatur, die man hier anwenden kann, da das HCl-Gas in der Hitze nicht zerfällt, wie HNO_3 .



Wasser nimmt begierig HCl-Gas auf, bei Zimmertemperatur etwa 450 Vol. auf 1 Vol. Wasser. Um das eindrucksvoll zu zeigen, kann man die gleiche Versuchsanordnung benutzen wie beim Ammoniak (vgl. Fig. 12, S. 53), nur daß man hier dem Wasser blaue Lackmuspflösung zusetzen muß, das durch die entstehende starke Säure in Rot umgefärbt wird.

Die Volumverhältnisse liegen beim Salzsäuregas besonders einfach. Durch Aufbau (Synthese) läßt sich das leichter zeigen als durch Abbau (Analyse). Denn wenn man die Lösung elektrolysiert, löst sich der entstehende Wasserstoff im Wasser nicht auf, wohl aber das am anderen Pol frei werdende Chlor. Mischt man 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlorgas im Dunkeln oder im diffusen Licht, so verbinden sie sich unter Explosion ohne Rückstand und ohne Volumveränderung, wenn man das Gefäß (Glaskugel) mit Bogenlicht oder einem brennenden Magnesiumband oder intensivem Sonnenlicht bestrahlt. Also 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor ergeben 2 Vol. Salzsäuregas. Also muß die Formel der Verbindung HCl sein, und die 2 Atome H, die in 2 Molekeln HCl enthalten sind, müssen, da sie in einem Volumen Platz gehabt haben, nach Avogadro ebenfalls ein Molekül gebildet haben, ebenso die beiden Cl-Atome. Also lautet die Formel: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$. 1 Liter des Gases wiegt bei Normalbedingungen (0° und 760 mm) 1,6392 g; korrigiert man für die Abweichung von den idealen Gasgesetzen, die bei dem ziemlich leicht zu verflüssigenden Gas (Siedepunkt bei 760 mm — 84°) nicht unerheblich ist, so erhält man das ideale Litergewicht zu 1,6272 g, und das Gewicht von 22,41 Litern, d. h. das Molekulargewicht des Gases ist 36,465. Zieht man das Atomgewicht des Wasserstoffs (1,008 vgl. S. 35) ab, so bleibt für das Atomgewicht des Chlors 35,457 übrig. Denselben Wert kann man — allerdings wegen der weit größeren Korrektur für den Idealzustand weniger sicher — aus der Gasdichte des Chlors ableiten. Er folgt auch aus rein analytischen Daten, wenn man z. B. die Menge Sauerstoff und die Menge Chlor bestimmt, die in einem Salz wie chloresurem Kali

Denn die Zusammensetzung des Gemisches ist vom Druck abhängig! Würde man den Versuch an zwei Tagen oder zwei Orten mit deutlich verschiedenem Luftdruck ansetzen, so würde das konstant siedende Endgemisch beide Male verschiedene Zusammensetzung aufweisen; also kann es sich nicht um eine Verbindung handeln.

(vgl. S. 25) enthalten sind. Das Atomgewicht des Chlors, das im Gegensatz zum Wasserstoff und Stickstoff auffallend unrund ist, 35,46, gehört zu den am sichersten bekannten Naturkonstanten.

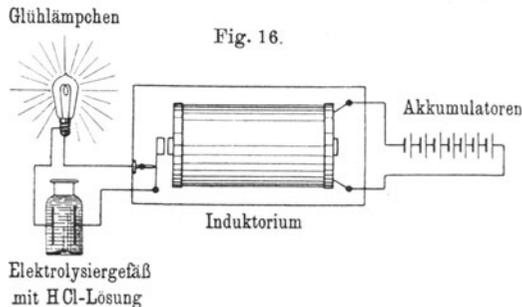
Chlorwasserstoff ist die stärkste bekannte Säure und wird im Laboratorium und in der Technik viel gebraucht. Man weist sie dadurch nach, daß man zu der zu prüfenden Lösung einige Tropfen einer Silbersalzlösung fügt: sofort entsteht ein käsiger, weißer Niederschlag von Silberchlorid, der sich am Licht bläut und in Ammoniak löslich ist. Diese Reaktion gibt die Salzsäure selbst und alle löslichen Salze, die sich von ihr ableiten. So erhält man mit Leitungswasser wegen des stets vorhandenen Kochsalzgehaltes einen mehr oder minder dicken Niederschlag. Jede menschliche Flüssigkeit gibt die Reaktion, denn jede Körperflüssigkeit, Blut, Speichel, Harn, enthält Kochsalz; der Magensaft merkwürdigerweise auch freie Salzsäure, die im Verein mit einem komplizierten eiweißähnlichen Stoff, dem Pepsin, dazu dient, das in den Speisen aufgenommene Eiweiß löslich zu machen.

Dissoziationstheorie.

Salzsäure ist ein guter Leiter der Elektrizität. Da Gleichstrom an den Elektroden Wasserstoff und Chlor frei macht, also die Säure zersetzt und dadurch Komplikationen auftreten, muß man mit Wechselstrom arbeiten, bei dem jeder Stromstoß die zersetzende Wirkung des vorhergehenden aufhebt. Als Zeichen für Stromdurchgang kann man bei Wechselstrom kein gewöhnliches Galvanometer benutzen, sondern nimmt ein Telephon oder bei stärkeren Strömen eine Glühlampe. Man fülle in gleichgeformte Gefäße mit je zwei gleich großen Platinelektroden Lösungen, die $\frac{1}{10}$ Mol Salzsäure bzw. Ammoniak enthalten, lege ein starkes Induktorium an die beiden Platinelektroden unter Zwischenschaltung einer kleinen Glühlampe (Fig. 16). Schaltet man das Gefäß mit Salzsäure in den Stromkreis, so wird das Glühlämpchen aufleuchten, bei der Ammoniaklösung nicht, obwohl die auf Mole umgerechnete Konzentration in beiden Fällen die gleiche ist. Mischt man die beiden Lösungen zu gleichen Teilen, so daß aus HCl und NH_3 1 Mol NH_4Cl entsteht, so wird die Lampe wesentlich schwächer leuchten als bei der Salzsäure, aber ein schwacher Lichtschein zeigt doch Stromdurchgang an. Also Ammoniaklösung ist praktisch kein Elektrolyt, wohl aber Salzsäure und Salmiak.

Bestimmt man nun nach der kryoskopischen Methode die Molekulargewichte der gelösten Stoffe, so wird man bei Ammoniak ziemlich genau auf das Formelgewicht 17 ($14 + 3$) kommen, aber bei Salzsäure nicht auf 36,5, sondern auf etwa die Hälfte. Warum? Was tritt in der die Elektrizität leitenden Lösung von Salzsäure für eine Komplikation ein? Überlegungen und Messungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, haben zu folgender Anschauung geführt: Da das bekannte Ohmsche Gesetz (Stromstärke ist gleich Spannung durch Widerstand)

in Lösungen von Elektrolyten schon für die schwächsten Ströme gilt, müssen die Stromträger von vornherein in der Lösung vorhanden sein, sie werden nicht erst durch den Strom frei gemacht; Stromträger sind die Ionen, die zu den Polen wandern. Zum negativen Pol wandern die Metalle, der Wasserstoff und die metallähnlichen Radikale wie Ammonium, zum positiven Pol die Säurereste Cl , NO_3 , SO_4 usw., ferner OH . Die in der Lösung vorhandenen Ionen üben einen osmotischen Druck aus wie selbständige Gebilde, also wie Molekeln, also erniedrigen sie auch den Gefrierpunkt der Lösung wie Molekeln. Ein Stoff wie Ammoniak oder Wasserstoffsperoxyd, der nach der kryoskopischen Methode das normale Atomgewicht gibt, kann kein guter Elektrolyt sein; das stimmt: das Leitvermögen ist so klein, daß daraus nur eine so kleine Aufspaltung in Ionen folgt, daß sie mit der verhältnismäßig ungenauen kryoskopischen



Methode nicht mehr erfaßt werden kann. Leitet eine Lösung aber gut, wie Salzsäure oder Salmiak, so ist der gelöste Stoff ganz oder fast ganz in die Ionen H (positiv geladen), Cl (negativ geladen) bzw. NH_4 (positiv geladen) und Cl (negativ geladen) aufgespalten. Ein solches gelöstes Mol zerfällt also quasi in 2 Teilmolekeln, und die Gefrierpunktserniedrigung ist doppelt so groß, als sich nach der eingewogenen Molekelzahl berechnet.

Auch das stimmt mit der Erfahrung überein. So besitzt eine Lösung, die in 10 Litern 1 Mol HCl enthält, „ $n^{1/10}$ normal ist“, einen Gefrierpunkt von $-0,3555^\circ$, statt, wie die Theorie vorschreibt, von $-0,186^\circ$; d. h. die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung ist fast doppelt so groß wie die berechnete. Bei 0,1 normaler Salmiaklösung ist der Gefrierpunkt $-0,344^\circ$ statt $-0,186^\circ$. Daraus kann man schließen, daß die Molekeln des Salmiaks nicht ganz in die Ionen aufgespalten sind, denn bei vollständiger Dissoziation wäre der Gefrierpunkt $2 \cdot (-0,186^\circ) = -0,372^\circ$. HCl ist etwas stärker dissoziiert wie NH_4Cl . Beiden Lösungen ist das Chlorion (Cl' geschrieben) gemeinsam, beide Lösungen geben dieselbe Reaktion mit Silberlösung. Die Bildung jenes weißen, käsigen Niederschlages ist also nicht die Reaktion auf Chlor, sondern auf Chlorion. Löst man etwas Chloroform von der Formel CHCl_3 (vgl. Dampfdichtebestimmung nach Viktor Meyer, S. 38) in

Alkohol auf (in Wasser ist es so gut wie unlöslich), so erhält man die Reaktion mit Silberlösung nicht, obwohl 3 Chloratome im Molekül enthalten sind; dementsprechend leitet die Lösung auch den Strom absolut nicht. Also nichtionisiertes Chlor gibt jene Silberreaktion nicht.

Der saure Geschmack von Säuren ist ein Zeichen für die Anwesenheit von H-Ion (H⁺ geschrieben). Nur wenn die Säure stark, d. h. stark dissoziiert ist, schmeckt sie sauer und rötet blaues Lackmuspapier. Wasserstoffsuperoxyd, das 2 H-Atome im Molekül enthält, schmeckt weder sauer, noch leitet es den Strom, es gibt ja auch nach der kryoskopischen Methode (vgl. S. 50) das normale Molekulargewicht. Ähnliches gilt auch von Wasser. Füllt man das im vorigen Versuch benutzte Elektrolysiergefäß nach sorgfältigem Auswaschen mit reinem destillierten Wasser und legt die Akkumulatoren direkt an, so zeigt selbst ein empfindliches Gleichstromgalvanometer keinen Strom an, denn es sind so gut wie gar keine H⁺- oder OH⁻-Ionen im Wasser vorhanden. (Genauer enthalten bei Zimmertemperatur erst 10 Millionen Liter Wasser 1 Grammion H⁺ bzw. OH⁻.) Dem minimalen Ionengehalt entsprechend zeigt das Wasser auch keine Ionenreaktionen.

Da die H⁺- und Cl⁻-Ionen in der HCl-Lösung frei nebeneinander vorhanden sind, kann man sie auch, jedes mit seinem spezifischen Reagens, nebeneinander nachweisen, d. h. die Ionenreaktionen sind additiv. Das gleiche gilt für alle physikalischen Eigenschaften der Ionen: Leitvermögen, Farbe, spezifisches Gewicht der Lösungen.

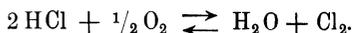
Die von dem schwedischen Physiker Svante Arrhenius aufgestellte Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist nach einigen Kämpfen überall angenommen und hat in der analytischen und biologischen Chemie, in der Thermo- und Elektrochemie, in der Medizin und Geologie eine Fülle von Tatsachen erklären, d. h. Unbekanntes mit Bekanntem verknüpfen können.

Man kann rekapitulieren: starke Säuren, Basen und so gut wie alle Salze sind in wässrigen Lösungen mehr oder minder vollständig in Ionen gespalten, schwache Säuren und Basen sind wenig dissoziiert; die Dissoziation oder Ionisation steigt mit steigender Verdünnung an; das Maß der Ionisation läßt sich aus dem Leitvermögen oder der Größe der Gefrierpunktserniedrigung ableiten; alle bisher besprochenen Reaktionen sind Ionenreaktionen; Ioneneigenschaften sind streng additiv. Das Wasser, das selbst so gut wie gar nicht dissoziiert ist, besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Salze, Basen und Säuren in die Ionen aufzuspalten.

Chlor und seine Sauerstoffverbindungen.

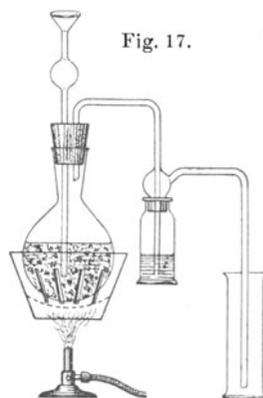
Versetzt man Salzsäurelösung mit einem Oxydationsmittel, so entsteht ein neuer Stoff, ein gelbgrünes Gas von üblem Geruch, das die Atmungsorgane und Augenschleimhäute stark angreift. Diesen Stoff kann man z. B. in kleinen Mengen beobachten, wenn man HCl-Lösung mit dem ersten Oxydationsmittel erwärmt, das uns begegnet ist, mit Wasserstoffsuperoxyd: $2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Doch ist diese

Darstellung viel zu teuer und umständlich. In der Laboratoriumspraxis benutzt man als Oxydationsmittel den Braunstein, das Mangandioxyd, MnO_2 , das wir als Katalysator bei der thermischen Zersetzung des chloresauren Kalis benutzt haben. Als Oxydationsmittel kann z. B. ein Stoff wirken, in dem ein Element dem Sauerstoff gegenüber eine höhere Wertigkeit hat, als anderen stabilen Verbindungen des Elements entspricht. So ist das Mangan im Braunstein dem Sauerstoff gegenüber vierwertig; es gibt aber eine große Reihe von stabilen Salzen, die sich vom zweiwertigen Mangan, also von dem Oxyd MnO , ableiten. Also kann das MnO_2 in saurer Lösung unter Bildung von Salzen 1 Atom Sauerstoff abgeben; dieses O-Atom oxydiert 2 HCl zu Chlor und Wasser, so daß die Formel resultiert: $4 \text{HCl} + \text{MnO}_2 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Das Chlor ist selbst ein starkes Oxydationsmittel, aber aus einem anderen Grunde: es entzieht dem Wasser den Wasserstoff unter Bildung von HCl und Freimachung von Sauerstoff. Es handelt sich also letzten Endes um eine umkehrbare Reaktion:



Da Chlor, wie wir gesehen haben, das Atomgewicht 35,46, also das Molekulargewicht 70,9 besitzt, ist das Gas erheblich schwerer als Luft. Man füllt mit Hilfe der in Fig. 17 abgebildeten Apparatur unter dem Abzuge einige Zylinder mit dem gelbgrünen Gas. Diese charakteristische Farbe hat dem Gase den Namen gegeben, denn $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$ (chloros) heißt deutsch hellgrün.

Daß sich das Halogen Chlor direkt mit Metallen vereinigt (und Salze bildet), kann man mit unechtem Blattgold (dünnster Kupferfolie) zeigen: unter grünlicher Feuererscheinung vereinigen sich die beiden Elemente zu Kupferchlorid, während echtes Blattgold von trockenem Chlor nur langsam angegriffen wird. Eine weitere charakteristische Eigenschaft des Chlors ist seine Fähigkeit, zu bleichen: Lackmuslösung, Indigolösung werden hellgelb, Blatt- und Blumenfarbstoff werden in ähnlicher Weise verfärbt und zerstört, Tintenschrift wird unansehnlich gelb oder verschwindet ganz, während Bleistiftschrift und Drucker-schwärze, da sie im wesentlichen aus dem bei gewöhnlicher Temperatur reaktionsträgen Kohlenstoff bestehen, nicht angegriffen werden. Stets ist zum Bleichen feuchtes Chlor anzuwenden. Sehr merkwürdig und eindrucksvoll ist folgender Versuch, der zeigt, daß das Chlor auch recht stabilen organischen Verbindungen den Wasserstoff entziehen kann. Man tränkt ein Fließpapier mit Terpentinöl ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) und taucht es in einen mit Chlor gefüllten Zylinder: es entsteht unter Bildung einer roten Flamme eine dicke Rußwolke, neben der die Bildung von HCl selten



Entwicklung von Chlor.

zu sehen ist. Eine Wachskerze brennt ebenfalls, in einen Chlorzylinder eingetaucht, mit rötlicher, rußender Flamme neben HCl-Bildung weiter.

Mit Sauerstoff und Stickstoff reagiert das Chlor nicht, es ist also an der Luft nicht brennbar, wohl aber brennt es in Wasserstoff. Man zündet Wasserstoff, der aus einem Glasrohr strömt, an der Luft an und taucht die Flamme langsam in einen chlorefüllten Zylinder, den man sofort wieder mit einem Uhrglas bedeckt. Wenn die Flamme erlischt, ist auch die grünliche Chlorfarbe verschwunden; gießt man nun blaue Lackmuslösung in den Zylinder, so wird diese nicht mehr gebleicht, sondern von der entstandenen Salzsäure rot gefärbt. Wenn man ganz reine Salzsäure benötigt, stellt man sie jetzt im großen dadurch dar, daß eine Wasserstoffflamme in einem großen Quarzballon voll Chlor brennt.

Während man im Laboratorium das Chlor nach dem altmodischen Verfahren aus Salzsäure und Braunstein entwickelt, kennt die Technik andere Verfahren, die lukrativer sind und sich für den Großbetrieb eignen. Da zwischen Salzsäure und Sauerstoff (Luft) einerseits und Chlor und Wasser andererseits ein Gleichgewicht besteht, muß es Temperaturen geben, wo sich das Gleichgewicht stark nach der Chlorseite verschiebt. Findet man für dies Temperaturgebiet (etwa 400°) einen geeigneten Katalysator, so ist damit eine technische Chlordarstellung aus Salzsäure gegeben. Das Verfahren heißt nach seinem Entdecker der „Deacon-Prozeß“. Als Katalysator dient Kupferchlorid, das grüne Salz, das (im ganz Kleinen) bei der Vereinigung von Chlor und Kupfer entsteht. Man tränkt Tonkugeln damit, die man in Zylindern in den Weg des heißen, mit Luft gemischten Chlorwasserstoffgases bringt. Der Katalysator geht bestimmt Zwischenreaktionen ein; doch bleibt er, da die Reaktionen sich aufheben, schließlich unverändert. Da das Salz im Chlorwasserstrom etwas flüchtig ist, läßt man den Gasstrom abwechselnd von oben und von unten in die Zylinder eintreten. Die Reaktion geht niemals vollständig vor sich, da es sich ja um ein Gleichgewicht handelt, doch ist die unzersetzte Salzsäure vom Chlor leicht zu trennen: man leitet das resultierende Gasgemisch, das wegen des großen Stickstoffballastes in der Luft nur wenige Prozent Chlor enthält, in einen mit Koks- oder Feuersteinbrocken gefüllten Turm, in den man oben fein verteiltes Wasser einrieseln läßt: HCl löst sich im Wasserregen auf, Chlor so gut wie gar nicht. Nach dem Trocknen wird das Chlor verflüssigt, wozu bei Anwendung einer guten Kältemischung kein hoher Druck nötig ist, und in Bomben verschickt. Es findet namentlich in der organischen Großindustrie Verwendung

Seit sich zur Herstellung von Natronlauge und Metallen die Elektrolyse von Chloridlösungen eingebürgert hat, wird an den Anoden als Nebenprodukt mehr Chlor gewonnen, als die Industrie verarbeiten kann, so daß auch der an sich hübsche und instruktive Deacon-Prozeß schon so gut wie überholt ist.

Wasser löst Chlor etwas auf (etwa 3 Vol. Chlor in 1 Vol. Wasser). Die Lösung hat eine ähnliche Farbe wie Chlor selbst, auch den

erstickenden Chlorgeruch. Doch reagiert das Chlor mit dem Wasser chemisch nach der Gleichgewichtsformel:



d. h. es bildet sich stark dissoziierte Salzsäure und nichtdissoziierte, schwache „unterchlorige Säure“. Im Sonnenlicht zersetzt sich das Chlorwasser wieder zu HCl und Sauerstoff. Chlorwasser bleicht wie reines Chlor, eben weil es mit organischen Stoffen HCl und atomaren, sehr reaktionskräftigen Sauerstoff liefert. Für den praktischen Gebrauch ist Chlorwasser nicht geeignet, da es zu stark wirkt und nicht versandfähig ist. Leitet man aber Chlor in eine basische Lösung, z. B. von Natronlauge, NaOH, so entstehen statt der beiden freien Säuren HCl und HOCl die Salze des betreffenden Metalles (Eau de Javelle, wenn man NaOH anwendet); am praktischsten aber ist es, das Chlor mit gebranntem oder gelöchtem Kalk, d. h. Calciumoxyd oder Hydroxyd unschädlich zu machen. Nach der einfachen Formel $\text{CaO} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}(\text{OCl})$ entsteht der bekannte Chlorkalk, der als Bleich- und namentlich Desinfektionsmittel¹⁾ viel gebraucht wird. Er ist vermöge seines Sauerstoffgehaltes ein starkes Oxydationsmittel, entwickelt z. B. mit Salzsäure wieder Chlor: $\text{CaCl}(\text{OCl}) + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Sein typischer Geruch rührt davon her, daß die an sich schwache Kohlensäure der Luft die noch schwächere unterchlorige Säure HOCl frei macht, die der Träger der oxydierenden Eigenschaften des Chlorkalks ist.

In reinem Zustand ist HOCl nicht darstellbar. In konzentrierten Lösungen zerfällt die Säure teils in Wasser und das (leicht explodierende) Anhydrid, d. h. die wasserfreie Verbindung Cl_2O , teils setzt sich die Säure zu der etwas stabileren Chlorsäure, HClO_3 , um, die aber nur in Form ihrer Salze, namentlich des schwer löslichen Kaliumsalzes, KClO_3 (chlorsaures Kali oder Kaliumchlorat), benutzt wird. Dieses wird in der Feuerwerkerei zur Herstellung von sehr brisanten Sprengstoffen und im Laboratorium zur Herstellung kleiner Mengen Sauerstoffs (vgl. S. 25) benutzt. Dort sind einige Eigenschaften des Salzes beschrieben. Technisch wird es durch Elektrolyse von heißen, konzentrierten Lösungen von Kaliumchlorid, KCl, gewonnen. Anodisch entwickelt sich Chlor, kathodisch Wasserstoff und Kalilauge. Tritt Chlor zur Kalilauge, so bildet sich $\text{KCl} + \text{KClO}$ (s. oben). Das KClO setzt sich zu dem wenig löslichen KClO_3 um, das in der Kälte auskristallisiert.

Früher verwendete man das chlorsaure Kali zum Gurgeln und kosmetischen Zwecken, doch ist das nicht ungefährlich, da es ein schwaches Gift ist und mit der Salzsäure des Magens unter Chlorbildung reagiert.

Wie stark oxydierende Wirkungen das chlorsaure Kali hat, zeigt folgender Versuch: In einer Porzellanschale reibt man vorsichtig

¹⁾ So zerstört man die Bakterien und fäulnisfähigen Stoffe im Flußwasser durch geringen Chlorkalkzusatz, um das Wasser für den Hausgebrauch geeignet zu machen.

wenig trockenes Pulver von chlorsaurem Kali mit wenig Schwefelpulver („Schwefelblumen“): der Schwefel wird unter mehr oder weniger heftigem Knacken (Bildung kleiner Explosionsherde) oxydiert. Die Köpfe unserer Zündhölzer bestehen aus Kaliumchlorat + Schwefel. Daß die (wenig haltbare) freie Säure noch heftiger als das Salz wirkt, geht aus folgendem Versuch hervor. In ein Spitzglas bringt man unter Wasser einige Stückchen gelben Phosphor und etwas festes KClO_3 . Tropft man nun mit Hilfe einer Pipette konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so wird die Säure frei, diese oder ihre Zersetzungsprodukte verbrennen den Phosphor mit hellem Licht unter Wasser!

Als man noch der Meinung war, daß jede Säure Sauerstoff enthalten müßte, hielt man das Chlor für das Oxyd eines unbekanntes, in der Salzsäure mit Wasserstoff und Sauerstoff verbundenen Elementes „Murium“ (*Acidum muriaticum* = Salzsäure, *muriatische Quellen* = Salzquellen). Erst nach langer Diskussion erkannte man, daß Chlor nicht ein Oxyd, sondern ein Element ist und daß das Charakteristikum einer Säure nicht die Anwesenheit von Sauerstoff, sondern von Wasserstoff ist (Berzelius und Liebig).

Die Verbindungen von Chlor und Stickstoff sind unwichtig, die am leichtesten darstellbare, NCl_3 , ist eine höchst explosible Flüssigkeit, die wegen ihrer großen Zersetzlichkeit auch als Sprengstoff nicht verwendet werden kann.

Salzsäure und Salpetersäure vermögen einzeln das Gold und Platin nicht aufzulösen. Die Salpetersäure hieß ja bei den Alchimisten „Scheidewasser“, weil man mit ihrer Hilfe das Gold vom Silber scheiden kann. Vermischt man aber konzentrierte Salzsäure mit etwas konzentrierter Salpetersäure, so verfärbt sich die Lösung, sie wird in der Kälte langsam, rascher bei Wärmezufuhr gelblich, bräunlich, perlt auf und entwickelt ein eigentümlich riechendes Gas. Es ist ein Gemisch von Chlor und einer Verbindung NOCl , Nitrosylchlorid, die leicht Chlor abgibt. Das sich entwickelnde Chlor vermag nun auch die edelsten Metalle wie Gold und Platin zu lösen, indem es sie in die löslichen Chloride überführt. Diese Mischung von Salz- und Salpetersäure war ebenfalls den alten Chemikern schon bekannt, sie nannten sie, weil sie den König der Metalle, das Gold, auflöst, „Königswasser“ oder *aqua regia*, ein Name, der dem Gemisch bis heute verblieben ist.

Brom und Jod.

Diese beiden nahen Verwandten des Chlors sind technisch weniger wichtig. Ihre zahlenmäßigen Eigenschaften sind in der Tabelle auf S. 71 zusammengestellt.

Das Brom hat seinen Namen von dem intensiven scheußlichen Geruch, der noch unerträglicher ist als der des Chlors (*βρωμος* = *bromos* = Gestank), das Jod riecht zwar ebenfalls schlimm, doch macht sich der Geruch wegen seines kleineren Dampfdruckes weniger bemerklich; sein Name leitet sich von der schönen violetten Farbe des Dampfes und mancher Lösungen des Jods her (*ιοειδης* = *ioeides* = veilchenartig).

Das Charakteristische ist, daß mit steigendem Atomgewicht die einfachsten Verbindungen (Wasserstoffsäuren und ihre Salze) immer zersetzlicher werden, während die sauerstoffhaltigen Säuren und Salze weit beständiger

als die betreffenden Abkömmlinge des Chlors sind. Jodide werden durch Brom und Bromide durch Chlor zersetzt. Brom- und Jodwasserstofflösungen zersetzen sich schon am Lichte unter Braunfärbung. Das gut kristallisierende Kaliumsalz der Jodwasserstoffsäure KJ dient dazu, jede Spur eines Oxydationsmittels nachzuweisen oder seine Menge zu bestimmen. Wir haben beim Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Stickstoffdioxyd von dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht. Sind ganz geringe Mengen oxydierender Substanz nachzuweisen oder zu bestimmen, so verstärkt man die Farbwirkung des Jods (Gelbfärbung bei geringer, Braunfärbung bei größerer Menge freien Jods) durch Zusatz von Stärkelösung: diese gibt bei Gegenwart von überschüssigem Jodkali eine wundervolle Blaufärbung (in konzentrierter Lösung schwarzblau, in verdünnter kornblumenblau).

Im Meerwasser finden sich die löslichen Natrium- und Kaliumsalze der Brom- und Jodwasserstoffsäure in kleinen Mengen; nur die Bromsalze sind beim Eindunsten des Zechsteinmeeres in den mitteldeutschen Kalisalzlagern erhalten geblieben. In den Mutterlaugen von der Kalisalzfabrikation reichern sich die sehr leicht löslichen Bromide an; das Brom kann aus ihnen in beliebigen Mengen durch Einblasen von Chlor und fraktionierte Destillation gewonnen werden. Für die Jodgewinnung ist man auf andere Quellen angewiesen, da die noch löslicheren Jodsalze sich beim Eindunsten des Zechsteinmeeres entweder nicht ausgeschieden haben oder hinterher wieder zersetzt worden sind.

Manche Tiere und Pflanzen des Meeres vermögen in ihren Geweben Jodverbindungen aus dem Meerwasser anzureichern und aufzuspeichern (für Bromide gilt das in selteneren Fällen ebenfalls). Namentlich gewisse Tangarten, z. B. die großen, im Ozean lebenden Laminaria-Arten, sind so jodhaltig, daß es lohnt, das Jod aus der Asche durch Freimachen mittels Oxydationsmitteln zu gewinnen. Diese Industrie blühte an der schottischen und normannischen Küste, bis man in dem Chilesalpeter eine ergiebige Jodquelle entdeckte; dieser enthält in rohem Zustand stets erhebliche, wenn auch wechselnde Mengen Natriumjodat (NaJO_3), das ein Pflanzengift ist und durch Umkristallisieren entfernt wird. Aus der Mutterlauge, die bis 2 g Jod im Liter enthält, wird das Jod durch Oxydationsmittel frei gemacht und durch Sublimieren, d. h. Verdampfen aus dem festen Zustand und Wiedergewinnen im festen Zustand, gereinigt. Reichlich $\frac{3}{4}$ des gewonnenen Jods stammt aus dem Salpeter. Jener Jodgehalt weist deutlich auf den marinen Ursprung des Salpeters hin (Oxydation von zusammengeschwemmten Tangmassen durch Bakterienwirkung bei hoher Temperatur, Einwirkung der aus dem Eiweißstickstoff entstandenen Salpetersäure auf den salzhaltigen Untergrund?).

In großem Maßstab verbraucht die organische Farbstoffindustrie Brom und Jod; Jodlösungen, meist alkoholische, dienen in der Medizin zum Desinfizieren und, um Reizwirkungen auf die Haut auszuüben; Jod- und Bromsalze werden in der Medizin zu verschiedenen Zwecken gebraucht. Merkwürdigerweise ist Jod für das Gedeihen von Mensch und Tier erforderlich. Die Schilddrüse am Kehlkopf enthält eine kleine Menge einer organischen jodhaltigen Substanz, bei deren Fehlen Kropfbildung und Verblödung einsetzt. In der Schweiz hat man den in manchen Hochtälern endemischen Kropf dadurch mit Erfolg bekämpft, daß man dem von Staats wegen verkauften Speisesalz kleine Mengen Jodid zusetzt.

D. Kohlenstoff.

Der Kohlenstoff (carbo = C) spielt als Element wie in Form seiner außerordentlich zahlreichen Verbindungen in der Natur, der Technik und Wirtschaft eine höchst wichtige Rolle. Elementar kommt er als Diamant und als Graphit vor. Die Kohlensäure ist ein ständiger

Bestandteil der atmosphärischen Luft (durchschnittlich etwa 0,03 Vol.-Proz.); die Salze der Kohlensäure treten als Calcium- und Calcium-Magnesiumcarbonat (Dolomit) gebirgsbildend auf (Kalkalpen, Jura, Kreide); das Eisencarbonat ist eines der reinsten und gesuchtesten Eisenerze, andere Carbonate finden sich als Zersetzungsprodukte von Sulfiden am „Ausgehenden“ der Erzlager. In den Stein- und Braunkohlenlagern haben wir riesige Ansammlungen komplizierter kohlenstoffhaltiger Verbindungen; der Torf ist der Übergang von der lebenden Pflanze zu deren fossilen Vermoderungsprodukten; alle Lebewesen sind aus ganz komplizierten Kohlenstoffverbindungen aufgebaut, so daß man sagen kann: kein Element tritt in so verschiedenen Erscheinungs- und Verbindungsformen auf wie der Kohlenstoff.

Seine Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und allen Halogenen sind so zahlreich, daß man sie früher als besondere Klasse ansah, bei deren Aufbau die „Lebenskraft“ eine geheimnisvolle Rolle spielte. Daß man sie noch jetzt unter dem Titel „organische Chemie“ als getrennte Disziplin behandelt, geschieht mehr aus praktischen als aus systematischen Gründen. Es gibt kein Element, das in dem Maße wie der Kohlenstoff befähigt ist, Verbindungen zu bilden, deren Gerüst kunstvoll aufgebaute Ketten und Ringe aus demselben Element sind. Verknüpft man drei Sauerstoff- oder Stickstoffatome miteinander (vgl. Ozon und Stickstoffwasserstoffsäure und deren Salze!), so sind die entstehenden Verbindungen explosiv, während Kohlenstoffverbindungen aus an die hundert miteinander verkoppelten C-Atomen durchaus stabil sind. Die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist wahrscheinlich größer als die der von allen anderen Elementen zusammen gebildeten.

Man muß zwischen Kohlenstoff und dem, was der Laie „Kohle“ nennt, scharf unterscheiden. Diamant und Graphit sind mehr oder minder kristallinischer, höchstens durch etwas Aschebestandteile verunreinigter Kohlenstoff, während die Kohle selbst in ihrer geologisch ältesten und reinsten Art, dem Anthrazit oder dem seltenen Schungit, immer noch H, O und N enthält und ein kompliziertes Gemisch hochmolekularer chemischer Verbindungen ist. In erhöhtem Maße gilt das von der geologisch jüngeren Kohle (Stein- oder gar Braunkohle). Technisch sind diese natürlich als Energiequelle und Ausgangsprodukt der Teerfarben-, Arzneimittel- und Riechstoffindustrie von weitaus größerer Bedeutung als der reine Kohlenstoff, aber auch dieser wird ebenfalls, und zwar in beiden Formen technisch verwendet.

Elementarer Kohlenstoff (Diamant und Graphit).

Bei keinem Element führt die Allotropie zu so verschiedenen Erscheinungsformen wie beim Kohlenstoff. Man hat erst spät erkannt, daß der harte, in reinstem Zustand farblose und durchsichtige, chemisch kaum angreifbare Nichtleiter Diamant chemisch aus denselben Atomen

aufgebaut ist wie der weiche, schwarze, undurchsichtige, chemisch weit weniger widerstandsfähige Leiter Graphit. Aus den Röntgenspektrogrammen (vgl. S. 14) hat man ableiten können, daß die C-Atome in beiden Modifikationen ganz verschieden angeordnet und miteinander verknüpft sind. Im Diamant sind die C-Atome so im Raume angeordnet, daß eine unendliche Folge von Tetraedern nach allen Richtungen im Raume gleichmäßig zusammengefügt ist, so daß jedes Atom mit vier benachbarten in gleicher Weise verbunden ist: daher die Härte und chemische Widerstandsfähigkeit. Im Graphit bilden die C-Atome regelmäßige Sechsecke, die Verknüpfung nach den darunter- und darüberliegenden Sechsecken ist verhältnismäßig locker; darum kann man die Graphitteilchen durch seitlichen Druck leicht in einzelne dünne Lamellen zerlegen, daher die Schmierfähigkeit, die zur Verminderung der Reibung zwischen Achse und Lager benutzt wird. Daß im Graphit Kohlenstoffsechsringe enthalten sind, hatte man schon früher aus rein chemischen Beobachtungen abgeleitet: behandelt man Graphit mit dem stärksten Oxydationsmittel (Kaliumchlorat + konzentrierter Salpetersäure), das dem Diamant nichts anhaben kann, so entstehen neben Kohlensäure und Kohlenoxyd sauerstoffreiche Verbindungen, in denen man das Vorhandensein eines Kohlenstoffsechsrings sicher nachweisen konnte. Ein so brutales Oxydationsmittel kann aber nur zerstören (zu Kohlensäure und Kohlenoxyd), nicht ein so kompliziertes Gebilde wie einen Ring von sechs miteinander verbundenen gleichen Atomen aufbauen!

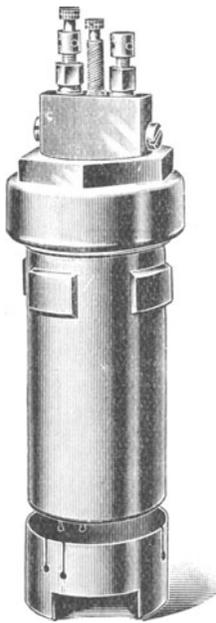
Ob eine Umwandlung des sehr häufig vorkommenden Graphits in den außerordentlich seltenen Diamant möglich ist, hängt in erster Linie von dem thermischen Verhältnis der beiden C-Modifikationen zueinander ab. Früher hatte man geglaubt, daß der Graphit dem Diamant gegenüber instabil sei, d. h. daß die Umwandlung Graphit \rightarrow Diamant unter Wärmeentwicklung verlief, also eventuell durch einen Katalysator beschleunigt werden könnte. Neuere genauere Versuche haben das Gegenteil gezeigt. Verbrennt man 1 g Diamant in der „kalorimetrischen Bombe“ mit Hilfe eines Initialzünders mit auf 25 bis 30 Atm. komprimiertem Sauerstoff zu gasförmiger Kohlensäure, so werden 7873 cal frei, bei dem gewöhnlichen Graphit hingegen nur 7856 cal, also ist der Diamant dem Graphit gegenüber instabil, was mit der geringeren und größeren Häufigkeit ihrer Vorkommen vollkommen zusammengeht.

Die kalorimetrische Bombe, in der alle verbrennlichen Kohlenstoffverbindungen rasch und vollständig oxydiert werden, ist das unentbehrliche Universalinstrument des Heiztechnikers und des Thermochemikers geworden (Fig. 18 a. f. S.). Es wird gebraucht, sobald es gilt, Heizwerte oder Bildungswärmen bzw. Umwandlungswärmen organischer Stoffe zu bestimmen. Man muß die Bombe aus säurefestem Material herstellen oder mit solchem auskleiden, da infolge des Stickstoffgehaltes des Bombensauerstoffs bei der hohen Temperatur der Verbrennung stets NO und daraus Salpetersäure und, wenn die Kohle schwefelhaltig ist, was fast immer der Fall ist, auch Schwefelsäure entsteht; beide würden ge-

wöhnlichen Flußstahl angreifen. Man kleidete die Bomben früher mit Platinblech aus, neuerdings hat man vollkommen säurefeste Chromnickelstähle hergestellt, oder füttert das Bombeninnere mit bromiertem Feinsilber aus¹⁾. Wegen der Einzelheiten der Apparatur und Methode (elektrische Zündung; Füllung mit Hilfe eines Kegelventils; Anstellung und Berechnung eines Versuchs) muß auf Spezialwerke verwiesen werden²⁾.

Da das spezifische Gewicht des Diamanten wesentlich höher ist als dasjenige des Graphits (3,51 gegen 2,26), kann der Diamant bei außerordentlich hohem Druck dem Graphit gegenüber stabil werden. Einige

Fig. 18.

Kalorimetrische
Bombe.

Male ist es, wie es scheint, geglückt, aus dem instabileren amorphen Kohlenstoff (Verbrennungswärme pro Gramm etwa 8060 cal), der ein wesentlich kleineres spezifisches Gewicht hat als der Graphit, unter Anwendung hoher Temperatur und enormer (nicht gemessener) Drucke kleine künstliche Diamanten herzustellen. In technischem Maßstab ist es nie gelungen; auch sind die Aussichten dafür sehr gering.

Unsere Diamanten stammen durchweg aus großen Erdtiefen, wo die Temperatur hoch und der Druck enorm groß ist. Sie finden sich in „pipes“ in Britisch-Südwest-Afrika, das sind vulkanische, röhrenförmige Gebilde, die aus der Tiefe kommen und mit verwitterten Silikatgesteinen (blue ground) gefüllt sind, in denen verstreut Diamantenkristalle und Bruchstücke vorkommen. An allen anderen Stellen (Deutsch-Südwest-Afrika, Indien, Brasilien) sind die Diamanten vom Wasser aus der blauen Erde ausgewaschen und zusammengeschwemmt (entsprechend dem Berg- und dem Waschgold). Das sehr große Lichtbrechungsvermögen, der Glanz, die Härte und Durchsichtigkeit machen den Diamanten zum wertvollsten Edelstein, dessen Wert dadurch erhöht wird, daß man ihn

nicht künstlich darstellen kann wie den Rubin und andere (weichere und nicht ganz so wertvolle) Edelsteine. Eine weniger angenehme Eigenschaft des Diamanten ist, daß er sehr leicht (nach bestimmten Kristallflächen) spaltet und splittert. Seine Härte wird in den Glaserdiamanten benutzt, da seine Kanten bei geringem Druck glatt das harte Glas ritzen. Abfallpulver dient zum Schleifen der Diamanten selbst und anderer harter Edelsteine.

¹⁾ Anfertigung obiger Bomben durch F. Hugershoff, Leipzig.

²⁾ Vgl. Roth in Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“, Bd. I; oder Chemiker-Kalender, Bd. II.

Eine undurchsichtige schwarze Modifikation, der in Brasilien gefundene Carbonado, dient zum Bohren von Gesteinen. Will man sich vor der Anlage eines Bergwerks über die Lagerung der Mineralien vergewissern, so treibt man etwa 8 cm weite Bohrlöcher in die Erde, indem man ein stählernes Rohr von einigen Metern Länge auf der unteren Kante mit Carbonadosplintern versieht und drehend unter Druck in die Erde eintreibt; alsdann wird der im Innern des Rohres steckende „Bohrkern“ abgebrochen, herausgehoben und ein neues massives Glied in das Gestänge eingesetzt, mit dem untersten hohlen Gliede weiter gebohrt usf., so daß der Geologe sukzessive die Zusammensetzung des Erdreiches in den verschiedenen Tiefen seines Bohrloches ablesen kann. Da dabei harte Gesteine durchbohrt werden müssen, ist die Anwendung von Bohrdiamanten fast immer unerläßlich.

Der Graphit findet sich in den geologisch ältesten Landstrichen aller Erdteile in größeren Mengen und ist daher weit weniger kostbar. Er scheint im Laufe der Jahrtausende durch hohe Temperaturen und starken Druck aus Kohle entstanden zu sein. Kristalle (sechseckige Blättchen) sind in der Natur ziemlich selten, künstlich entstehen sie oft, wenn mit Kohlenstoff im flüssigen Zustand überladenes Gußeisen erstarrt (Hochofengraphit). Der künstliche und natürliche Graphit sind identisch; doch scheint es mindestens zwei Sorten Graphit zu geben, die sich in ihrer Verbrennungswärme deutlich unterscheiden.

Graphit wird in der Technik zu den verschiedensten Zwecken benutzt und ist in den Überschußgebieten (Ceylon, Sibirien, Japan-Korea, Vereinigte Staaten, neuerdings Madagaskar) ein wichtiges Exportgut. In Deutschland wird Graphit namentlich in der Gegend von Passau gewonnen. Durch Behandeln mit Säuren und durch Schlämmen wird er von den beigemischten erdigen Bestandteilen gereinigt. Man stellt bekanntlich Bleistifte aus Graphit dar, dem zu dem Zwecke verschiedene Mengen von feinst geschlämmtm Ton zugesetzt werden. Aus Ton und Graphit macht man ferner hochfeuerfeste Tiegel, z. B. zum Herstellen des besten Qualitätsstahls, des Tiegelstahls. Die Weichheit des Graphits wird, wie schon erwähnt, bei seiner Verwendung zu Schmiermitteln benutzt. Da der Graphit ein guter Leiter der Elektrizität ist, kann man die Bürsten, die von der Achse der Dynamomaschine den Strom abnehmen, aus Graphit herstellen, er dient dann gleichzeitig als Schmiermittel und als Kollektor. Da der Graphit widerstandsfähig gegen Chlor ist, benutzt man Graphitelektroden bei der Elektrolyse von Chloriden, namentlich als Anoden. Die Kohleelektroden der Bogenlampen und elektrischen Öfen bestehen meist aus künstlichem Graphit, sogenanntem Retortengraphit; das ist der in den Retorten bei starkem Erhitzen von Steinkohlenteer oder von Petroleum zurückbleibende, aus ziemlich reiner Kohle bestehende Rückstand, der den Strom gut leitet; im elektrischen Ofen gewinnt man den Acheson-Graphit (s. f. S.).

Ob die weniger kristallinen und nicht sehr hoch erhitzten künstlichen Graphite durchweg wirkliche Graphite sind, ist noch nicht ganz

sicher. Die Verbrennungswärme solcher Kohlenarten ist stets ganz wesentlich höher als diejenige von reinem natürlichen oder bei Temperaturen von 3000° entstandenem Acheson-Graphit. Erhitzt man Koks im elektrischen Ofen auf jene hohe Temperatur, so verdampfen die Aschebestandteile und es bleibt reinste Kohle mit dem spezifischen Gewicht und der Verbrennungswärme des natürlichen Graphits zurück. Thermisch gibt es, wie es scheint, einen kontinuierlichen Übergang vom sogenannten „amorphen Kohlenstoff“ zum Graphit. Andererseits ist der Begriff „Graphit“ nicht ganz scharf definiert.

Amorphe Kohle; aktive Kohle, Holzkohle.

Amorpher reiner Kohlenstoff ist sehr schwer rein darzustellen, weil er infolge seiner Porosität und riesigen Oberfläche alle Stoffe gierig absorbiert. Neuerdings stellt man durch mäßiges Erhitzen (unter Salzzusatz) aus gewissen Holzarten mitunter ziemlich reine Arten von amorpher Kohle her, sogenannte „aktive Kohle“, die in der Technik viel zur Absorption von flüchtigen Stoffen gebraucht werden. Um aus den Dämpfen, die beim Extrahieren organischer Stoffe mit Hilfe von flüchtigen Lösungsmitteln entweichen, die letzten Reste der teuren Lösungsmittel wiederzugewinnen, schaltet man Gefäße mit aktiver Kohle vor, aus der man die Lösungsmittel durch Erwärmen und Abpumpen zurückgewinnen kann. Aus den Gasen, die aus manchen Steinkohlenbergwerken entweichen, die wegen der Gefahr der schlagenden Wetter sehr stark durchlüftet werden müssen, hat man das die schlagenden Wetter verursachende Grubengas (Methan, vgl. S. 104) mit Hilfe von aktiver Kohle gewinnen und als Heizstoff in Gasmotoren verwerten können. Die im Kriege gegen Gasangriffe verwendeten Gasmasken enthielten hauptsächlich aktive Kohle. Dieses „Kriegskind“ findet mit jedem Jahre mehr nützliche Verwendung. Daß auch gewöhnliche Holzkohle dank ihrer großen Porosität stark absorbiert, sahen wir beim Ammoniak; bekanntlich verwendet man zum Reinigen von zweifelhaftem Wasser schon lange Holzkohlenzylinder, durch die man das Wasser filtriert. Die aktive Kohle zeigt also nur die bekannten Eigenschaften der gewöhnlichen Holzkohle besonders ausgeprägt. Sehr unreine Arten von amorpher Kohle sind Blut- und Knochenkohle, aus den betreffenden organischen Gebilden durch starkes Erhitzen unter Luftabschluß dargestellt. Sie enthalten all die anorganischen Salze der ursprünglichen Substanz, also bei Knochenkohle namentlich phosphorsauren Kalk (s. S. 125). Der Techniker benutzt diese porösen, feinverteilten Gebilde zum Entfärben von Lösungen und Flüssigkeiten (Zucker und andere organische Präparate; vgl. Kolloidchemie). Etwas reiner, aber bestimmt keine reine amorphe Kohle ist die durch Erhitzung von Holz unter Luftabschluß in Meilern oder im modernen Großbetrieb in Retorten dargestellte Holzkohle, die weit weniger Aschebestandteile enthält als die Steinkohle oder der aus ihr in ähnlicher Weise hergestellte Koks.

Im ersten Entwicklungsstadium der Eisentechnik war die Holzkohle das einzige Heiz- und Reduktionsmittel für die Rennöfen, aus denen sich allmählich unsere Hochöfen mit Koksheizung entwickelt haben (s. Eisenindustrie). Heutzutage wird Holzkohle nur noch im kleinsten Maßstab hergestellt, zum Teil nur noch als Nebenprodukt der wertvolleren Destillationsprodukte des Holzes (Holzgeist, Holzessig usw.).

Holz, Torf, Braun- und Steinkohle.

Vermodern Pflanzenteile unter Luftabschluß, sei es, daß eine Wasserschicht oder eine undurchlässige Gesteinsschicht das Material abdeckt, so tritt (anfänglich sicher unter Mithilfe von Bakterien) Wasser, Kohlensäure und Methan (Grubengas, CH_4) aus, und die hauptsächlich aus Cellulose, $(\text{CH}_2\text{O})_x$, bestehende Holzmasse nimmt zwar an Gewicht und Volumen ab, aber relativ an Kohlenstoffgehalt zu. Dieser Prozeß der „Inkohlung“ verläuft bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, aber bei höherer Temperatur hat man ihn unter Anwendung von starkem Druck (in Bomben) so beschleunigen können, daß man im Verlauf von einigen Tagen aus Holz eine steinkohlenähnliche Masse erhielt. Ob der Weg vom Holz (und anderen Bestandteilen der Pflanze) immer über Torf, Lignit, Braunkohle, Steinkohle zum Anthrazit geht, ist keinesfalls sicher. Jede Kohle ist anders zusammengesetzt, ist ein Individuum. Kohle, die aus trockenem Holz entstanden ist, hat andere Eigenschaften als solche, die sich aus Pollenstaub oder aus harzreichem Holz gebildet hat. Betrachtet man ein Kohlenflöz näher, so bemerkt man meist deutliche Schichtung, verschiedener Zusammensetzung, verschiedenem Ursprung und verschiedener Bildungsweise entsprechend.

Aus der Sumpflvegetation der Jetztzeit (Torfmoos, Wollgras, Schilf, Heidekraut) entsteht fast unter unseren Augen Torf, der, wenn wir von dem meist sehr großen Wassergehalt abstrahieren, schon mehr Kohlenstoff enthält und eine etwas größere Verbrennungswärme besitzt als trockenes Holz. Holz kann sich im Verlauf weniger Jahrhunderte in braunkohlenähnlichen Lignit verwandeln. Aus geologisch älteren Epochen stammt die Braunkohle, an der namentlich Mitteldeutschland reich ist (Sachsen, Lausitz, Kölner Bucht). Die Sumpfwälder des produktiven Carbons mit Pflanzenarten, die jetzt meistens nur noch in degenerierten Relikten vorkommen, haben die Steinkohlenschätze geliefert. Man glaubt, daß die Atmosphäre damals reicher an Kohlensäure und das Klima des mittleren Europas, Asiens und Nordamerikas, wo sich die größten Kohlenschätze finden, tropisch oder subtropisch gewesen ist¹⁾, daher die enorme Entwicklung des Pflanzenwuchses.

Folgende Tabelle gibt, abgerundet und auf Aschefreiheit und Trockenheit umgerechnet, die Zusammensetzung des Holzes, Torfs, der

¹⁾ So finden sich in den sehr guten Steinkohlen des jetzt vereisten Spitzbergens Reste vom Affenbrotbaum und anderen tropischen Gewächsen.

Braunkohle und der wichtigsten Arten Steinkohle an. Die Steinkohlenarten sind nach ihrem vermutlichen geologischen Alter geordnet ¹⁾:

	C Proz.	H Proz.	O + N Proz.	Verbrennungswärme cal pro Gramm	Geologische Epoche
Holz	50	6	44	4500	Gegenwart
Torf	55—60	5—6	35—39	5000—5700	"
Lignit	65	5	30	6000	"
Braunkohle	70—76	5	19—25	6200—7100	Tertiär
Flammkohle	80	5	15	7600	} Haupt- sächlich Carbon
Gaskohle	82—84	5	11—13	7800—8000	
Kokskohle	86—88	5	7—9	8300—8500	
Magerkohle	90—92	4—5	4—5	8700—8800	
Anthrazit	94—98	1—3	1—3	8200—8500	
Graphit	100	—	—	7855	Archaicum

Bemerkungen. Alle Zahlen sind grobe Durchschnittswerte. Infolge des Wassergehaltes werden die angegebenen Verbrennungswärmen namentlich bei den ersten vier Substanzen nie erreicht.

In obiger Reihenfolge wächst das spezifische Gewicht, d. h. nimmt das Volumen ab, und ein Steinkohlenflöz entspricht einer vielmal mächtigeren Holzschicht. Flöze von $\frac{1}{2}$ m Dicke gelten in Rheinland-Westfalen schon als stark! Auch die Härte nimmt in obiger Reihenfolge zu, ferner wird die Farbe immer tiefer vom weißgelblichen Holz bis zum tiefen Schwarz der letzten Glieder.

Unter Umständen kann der wichtigste geologische Faktor „Zeit“ durch den wirksameren „Temperatur“ ersetzt werden. Braunkohle, die durch Ausbruch von flüssigem Gestein in der Umgebung stark erhitzt wurde, erhielt steinkohlenähnlichen Charakter. Die oben tabellierte chemische Zusammensetzung ist keineswegs vollständig. Ein ständiger Bestandteil aller Kohlen ist z. B. der Schwefel, der zum Teil als Schwefelmineral (Schwefelkies, „Katzengold“) im Laufe der Jahrtausende von außen in die Kohle eingedrungen und in Form von Bändern oder einzelnen goldartigen Kristallen erkennbar ist, zum anderen Teil aber aus dem Pflanzeneiweiß, also der ursprünglichen Substanz stammt und in komplizierter organischer Bindung in der Kohle selbst enthalten ist. Sehr verschieden ist der Wassergehalt des aus der Grube oder dem Tagebau bzw. Torfstich kommenden Materials; doch nimmt mit dem geologischen Alter die Porosität und damit das Aufnahmevermögen für Wasser stark ab. Ferner wechselt stark der Gehalt an beigemengter unverbrennlicher Substanz (Schiefer, taubes Gestein, „Berg“), von dem die Steinkohle meist vor dem Versand durch Klauben oder Waschen befreit wird. Von diesem tauben Gestein ist der Aschegehalt zu unterscheiden, der teils dem ursprünglichen Holz entstammt, teils mit Tageswässern von oben im Laufe der Zeit in das Lager eingedrungen ist. Obige Verbrennungswärmen beziehen sich, wie betont, auf asche- und

¹⁾ Nach Kukuk, „Unsere Kohlen“, wo reiches Material gemeinverständlich bearbeitet ist.

wasserfreie Substanz, sogenannte „Reinkohle“ und werden bei Torf und Braunkohle oft zur Hälfte unterschritten, so daß sich Normen für die wirklich beobachteten Werte kaum angeben lassen. Interessant ist, daß die Verbrennungswärme durch ein Maximum geht, das bei der Magerkohle liegt. Der Grund ist einfach einzusehen. Von den bei der fortschreitenden Inkohlung austretenden Stoffen besitzt der Wasserstoff, auch in gebundener Form, eine höhere spezifische Verbrennungswärme als der Kohlenstoff; Verlust an Wasserstoff erniedrigt also die Verbrennungswärme, während Verlust an Sauerstoff und Stickstoff die Verbrennungswärme erhöht. Da der Gehalt an Wasserstoff langsamer sinkt als der an den beiden unverbrennlichen Elementen, entsteht jenes Maximum.

Heizwert.

In der praktischen Thermochemie (Heiztechnik) unterscheidet man scharf zwischen der Verbrennungswärme und dem Heizwert, oder der sogenannten „oberen“ und „unteren“ Verbrennungswärme. Beim Verbrennen in der Bombe bildet sich (neben Kohlensäure) flüssiges Wasser, da man das Bombeninnere mit etwas Wasser beschickt und dadurch mit Wasserdampf sättigt; der Schwefel verbrennt zu verdünnter Schwefelsäure. Verheizt man aber die Kohlen, so geht das Wasser dampfförmig fort, nimmt also die Verdampfungswärme mit, ferner verbrennt der Schwefel fast ausschließlich zu gasförmigem Schwefeldioxyd. Die Korrektur hierfür ist meist geringfügig, diejenige für den Wasserdampf aber muß unter allen Umständen angebracht werden, sie kann bei Torf und Braunkohle oder grubenfeuchter Steinkohle ganz erheblich werden. Pro Gramm Wasser, das sich bei der Verbrennung bildet, sind 585 cal abzuziehen (Verdampfungswärme pro Gramm Wasser bei Zimmertemperatur); der Unterschied der Bildungswärmen von verdünnter Schwefelsäure und gasförmigem Schwefeldioxyd ist pro Grammatom Schwefel (32 g) 71 kcal, also pro Gramm 2220 cal.

Eine grubenfeuchte Steinkohle mit 0,35 Proz. Schwefel, die beim Verbrennen pro Gramm 0,41 g Wasser lieferte, ergab in der Bombe eine spezifische Verbrennungswärme von 7695 cal. Wie groß ist ihr Heizwert? Abzuziehen sind $0,41 \times 585$ ($= 240$ cal) und $2220 \times 0,0035$ ($= 7,8$ cal), so daß ein Heizwert von $7695 - 248 = 7447$ cal resultiert. Die Kohle enthielt etwa 5 Proz. Asche und 5 Proz. Grubenfeuchtigkeit, so daß die auf Reinkohle umgerechnete Verbrennungswärme etwa 8550 cal beträgt.

In der Technik benutzt man oft empirische Formeln, die die aus der Analyse abgeleitete chemische Zusammensetzung und den Heizwert miteinander verknüpfen sollen. Die Bestimmung in der Bombe ist unbedingt vorzuziehen, wie die folgende Rechnung an obiger, durchaus normaler Kohle zeigt. Die „Verbandsformel“ lautet: Ist C der Prozentgehalt an Kohlenstoff, H der an Wasserstoff, w der an Wasser, S der an Schwefel, O der (aus der Differenz abgeleitete) an Sauerstoff, so ist der Heizwert

$$= (81 \times C + 290 \times (H - \frac{1}{8} O) + 25 \times S - 6 \times w) \text{ kcal pro Kilogramm.}$$

Obige Kohle würde etwa 85 Proz. Kohlenstoff, etwa 5 Proz. Wasser, 4 Proz. Wasserstoff, 1 Proz. Sauerstoff und 0,35 Proz. Schwefel enthalten. Nach der Verbandsformel wäre der Heizwert also

$$81 \times 85 + 290 \times 3,1 + 25 \times 0,35 - 6 \times 5 = 7762,$$

während der exakte Bombenversuch nach der Umrechnung 7447 cal ergibt, das sind 4,2 Proz. zu viel, während die Unsicherheit des beobachteten Heizwertes schlimmstenfalls 1 Proz., bei einiger Übung und Sorgfalt sogar nur wenige Promille beträgt!

Der in der Bombe gefundene Heizwert wird in der Praxis bei weitem nicht erreicht. 1 g-Atom Kohlenstoff, 12 g, benötigen zur vollständigen Verbrennung, wie wir sehen werden, 32 g Sauerstoff, das sind bei 0° und 760 mm Druck 22,4 Liter, unter gewöhnlichen Bedingungen etwa 24 Liter, die in rund 120 Litern Luft enthalten sind. In der Praxis rechnet man aber, um flotte Verbrennung zu erzielen, 50 bis 100 Proz. Luftüberschuß. Der große Stickstoffballast, der überschüssige Sauerstoff und die Verbrennungsprodukte entweichen durch die Esse mit mindestens 250° und nehmen eine große Menge Wärme ungenutzt mit, die beim Verbrennen in der Bombe restlos vom Kalorimeter aufgenommen, also mitgewonnen wird. Jene hohe Temperatur der Abgase ist notwendig, damit sie leichter sind als die Luft, in der Esse aufsteigen und den nötigen Zug erzeugen, neue Luft ansaugen. Will man also nicht Luft einblasen, was ebenfalls Energie erfordert, so muß man bei der Feuerung mit 30 bis 50 Proz. Verlust rechnen. Zu diesen Verlusten kommen noch die aus dem zweiten Hauptsatz folgenden (S. 6) sowie die Verluste durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung des Mauerwerkes.

Trotz dieser Unterschiede zwischen Heizwert und Heizeffekt ist die Bestimmung der unteren Verbrennungswärme oder des Heizwertes das einzig sichere Maß für die Güte einer Kohlenart; bei der technischen Beurteilung kommt dann noch der analytisch zu bestimmende Gehalt an Asche und meistens der an Schwefel hinzu, eventuell noch die Menge und Beschaffenheit des Koks, den die Kohle liefert (Verkokungsprobe).

Der Unterschied zwischen Stein- und Braunkohlen

läßt sich folgendermaßen präzisieren: Steinkohlen stehen, als geologisch alte Gebilde, meist in tiefen Schichten an, so daß sie mittels Schachtbaus (oft aus 1000 m Tiefe) gefördert werden müssen; über den geologisch jungen Braunkohlen liegt meist nur wenig Erdreich, so daß sie fast immer in Tagebauten gewonnen werden können. Die Steinkohlenschichten sind meist dünn, die Braunkohlenschichten wesentlich dicker. Steinkohle enthält wenige Prozente Grubenfeuchtigkeit, bei der Braunkohle kann der Wassergehalt bis 50 Proz. steigen, 30 Proz. sind keine Seltenheit. Das Destillat von Steinkohle reagiert basisch wegen des Ammoniakgehaltes, das der Braunkohlen meist sauer und ist immer wasserreicher. Steinkohlenteer enthält mehr aromatische, d. h. sich vom

Benzol (C_6H_6) herleitende Produkte, Braunkohlendestillat enthält fast ausschließlich petroleumähnliche Kohlenwasserstoffe (Gasöl, Solaröl, Paraffinöl, festes Paraffin). Der Destillationsrückstand von Steinkohle ist der Koks, der bei Gas- und Koks-kohle stückig und porig, bei Flamm- und Magerkohle gesintert ist, während der Braunkohlenkoks fast stets pulverig ist („Grudekoks“). Braunkohle gibt mit Natronlauge braune bis rote Lösungen, Steinkohle nicht. Der „Strich“ von Braunkohle ist braun, der von Steinkohle schwarz.

Braunkohle enthält, wenn sie aus harzreichem Holz entstanden ist, Bitumen, das beim „Schwelen“ große Mengen wertvoller Paraffinstoffe gibt. Der Bitumengehalt bewirkt ferner, daß man Braunkohlenpulver nach dem Trocknen durch starken Druck zu Briketts pressen kann, während man bei Steinkohlenklein Hartpech als Bindemittel zusetzen muß. Steinkohlenbriketts haben zwar mehr Heizwert, sind aber wegen des Zusatzes teurer als die bequemen Braunkohlenbriketts, die der Rohbraunkohle gegenüber eine erhebliche Veredelung darstellen. Das Steinkohlengas besitzt eine weit größere Heizkraft als Braunkohlengas. Anthrazit gibt wenig Gas und pulverigen Koks, wird also nur auf dem Rost verbrannt, nicht verkocht oder vergast. Lignite spielen wirtschaftlich eine ganz untergeordnete Rolle.

Wirtschaftliches über die deutschen Kohlen.

Vor dem Kriege besaß Deutschland zwei große und mehrere kleine Steinkohlenbecken: die großen in Oberschlesien und im Ruhrgebiet, die kleinen an der Saar, bei Aachen, in der Grafschaft Waldenburg, bei Zwickau und in Lothringen. Der Krieg und die Entscheidung des Völkerrats hat uns die Kohlen des Saargebiets ganz, das ober-schlesische Revier zu Zweidrittel genommen, das lothringische Becken, das nicht viel produzierte, ist verlorengegangen; wie weit wir über die Ruhrkohlen frei disponieren können, ist noch unklar. Dazu sind wir mit sehr starken „Reparationsabgaben“ an bester Ruhrkohle und ihren Produkten belastet, so daß wir jahrelang aus einem exportierenden Kohlenlande ein stark importierendes geworden waren, während das früher zu den selbstgewonnenen 40 Millionen Tonnen 20 Millionen importierende Frankreich billige Reparationskohle auf den Weltmarkt werfen konnte.

Wir standen in der Welt vor dem Kriege in bezug auf Kohlenproduktion an dritter, in bezug auf Kohlenreserve ebenfalls an dritter, in bezug auf Kohlenexport an zweiter Stelle. Der Weltkrieg, der in den letzten Jahren teilweise ein Krieg um Deutschlands Eisenerz- und Kohlenschätze geworden war, die meist nah der Grenze anstanden, hat unsere Position, was Steinkohle und Eisenerz angeht, von Grund aus ruiniert. An Braunkohle haben wir kaum Verluste gehabt. Darum haben sich viele Fabrikbetriebe auf Braunkohlenfeuerung umstellen müssen. Braunkohle hat wegen ihres höheren Sauerstoff- und namentlich Wassergehaltes einen weit kleineren Heizwert; da außerdem das spezifische Gewicht viel niedriger ist als bei der Steinkohle, sind weit

größere Volumina zu bewältigen; ferner stäubt die Asche stärker als bei Steinkohle. So manche Art Braunkohle verträgt wegen ihres großen Wassergehaltes aus wirtschaftlichen Gründen keinen weiten Bahntransport. Man hat darum vielfach neben den Gruben große Überlandzentralen eingerichtet, von denen aus nicht Braunkohle, sondern hochgespannte Elektrizität abgegeben wird. Und in den Braunkohlen-gegenden haben sich chemische Großindustrien (Ammoniak, Kalkstickstoff, Aluminium) entwickelt, die die Braunkohle oder die mit ihrer Hilfe gewonnene Elektrizität an Ort und Stelle ausnutzen. Daneben ist man systematischer als früher an den Ausbau unserer Wasserkräfte gegangen, soweit der Friedensvertrag uns die freie Disposition über unsere Ströme belassen hat.

Da sich die Steinkohle nicht nachbildet, lebt man vom Kapital, und es ist von Wichtigkeit, die Größe der Kohlenreserven zu kennen. Diese sind nach einheitlichen Gesichtspunkten für alle Kulturländer geschätzt worden, wobei die Zahlen natürlich nie ganz sicher sind; man unterscheidet zwischen sicheren, wahrscheinlichen und möglichen Reserven. Die folgende Tabelle gibt die wahrscheinlichsten Zahlen an, und zwar durchweg für das Gebiet in den Vorkriegsgrenzen, daneben die Steinkohlenproduktionen für die Jahre 1905, 1913 und 1919, sowie für 1913 den Steinkohlenexport; wenn es sich um Import handelt, mit negativem Vorzeichen. Bei Deutschland und Österreich-Ungarn sind den Steinkohlenzahlen die auf Steinkohle umgerechneten Braunkohlenziffern zugefügt, wobei 3 t Braunkohle, ihrem durchschnittlichen Heizwert entsprechend, als 1 t Steinkohle gerechnet worden sind.

	Reserven in Milliarden Tonnen	Steinkohlenproduktion in Millionen Tonnen			Steinkohlen- export in Millionen Tonnen
		1905	1913	1919	1913
Vereinigte Staaten . . .	3800 (1860)	356	517	495	+ 23
Deutschland	420 (13)	139	220	148	+ 24
England	190	240	292	233	+ 78
Europäisches Rußland . .	60 (2)	19	31	—	— 8
Österreich-Ungarn . . .	59 (15)	23	26	1	— 7
(Tschecho-Slowakei) . .	> 50 (12)	—	—	16	—
Frankreich	17 (2)	35	40	22	— 21
Belgien	11	22	23	18	— 4
Spanien	8 (1)	3	4	6	} Einfuhr größer als Produktion
Niederlande	4	0,5	2	3	
Japan	? (1)	12	21	30	
China	Größer als Ver. Staaten?	—	—	—	

Die eingeklammerten Zahlen der zweiten Spalte geben die Braunkohlenreserven an.

Wer Zahlen zu lesen versteht, wird aus obiger Tabelle entnehmen können, wie der Krieg in bezug auf die Kohlenproduktion (und Kohlenreserven) der Mittelmächte gewirkt hat, und daß in der Hinsicht syste-

matisch vorgegangen ist. Die immer noch erhebliche Kohlenproduktion des verkleinerten Deutschlands ist mehr oder minder theoretisch wegen der hohen Reparationsabgaben.

Von der deutschen Braunkohlenproduktion (1905 53, 1913 87, 1919 94 Millionen Tonnen) kamen auf Preußen etwa 80 Proz., von der Steinkohlenproduktion über 90 Proz. 1911 stammten 62 Proz. der preußischen Produktion aus dem Ruhrbezirk, 24 Proz. aus Oberschlesien, 7,5 Proz. aus dem Saarrevier (beste Gaskohle!), der Rest aus Niederschlesien, dem Aachener und noch kleineren Bezirken.

1913 verbrauchten von den rund 165 Millionen Tonnen Steinkohlen, die in Deutschland konsumiert wurden, die für die Metall-, namentlich Stahl- und Eisenindustrie arbeitenden Kokereien 44, die Gaswerke 10, die Eisenbahnen und der Hausbrand je 18, die Elektrizitätswerke, die Landwirtschaft und die Brikettfabriken je 6 Millionen Tonnen; den Rest kann man hauptsächlich für Industrien aller Art rechnen.

Kohlendioxyd.

Die Kohle ist das wichtigste Reduktionsmittel, das in der Metallurgie fast ausschließlich benutzt wird, um den Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen. Es können sich dabei zwei Oxyde bilden, das Kohlendioxyd oder Kohlensäure, CO_2 , und das giftige Kohlenoxyd, CO .

In Sauerstoffüberschuß bei nicht zu hoher Temperatur verbrennt die Kohle vollständig zu Kohlensäure. Da (nach dem Abkühlen) das Volumen des Gases ungeändert bleibt, muß in das Verbrennungsprodukt 1 Mol. Sauerstoff, O_2 , eingetreten sein. 1 Liter des entstehenden Gases wiegt unter Normalbedingungen 1,9767 g, 22,41 Liter nach der Umrechnung auf ideale Gasverhältnisse 44,00 g¹⁾; das ist also sein Molekulargewicht. Die einfachste Annahme ist die, daß nur 1 Atom Kohlenstoff im Molekül vorhanden ist, sein Atomgewicht wäre also 44,00 — 32,00 = 12,00. In der Tat hat man keine Kohlenstoffverbindung gefunden, die im Mol weniger als 12 g Kohlenstoff enthält. Außerdem paßt nur dies Atomgewicht in das periodische System, wo der fast stets (dem Sauerstoff und dem Wasserstoff gegenüber) vierwertige Kohlenstoff in der vierten Gruppe steht, vor dem Stickstoff (14,008) und dem Sauerstoff (16,000).

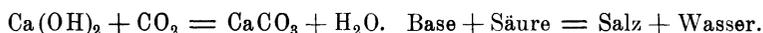
Kohlendioxyd strömt in manchen vulkanischen Gegenden (Eifel, Umgebung des Vesuvs) aus Höhlen und Klüften aus und wird komprimiert und in Stahlflaschen versandt, so daß man alle Versuche mit dem Gase denkbar bequem anstellen kann. Beim Erhitzen von Carbonaten wird Kohlendioxyd frei; das wichtigste Beispiel ist das Kalkbrennen: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Die Reaktion verbraucht Energie, also Heizmaterial; füllt man wie beim Schachtofen Kalk und Koks zusammen

¹⁾ Bei dem auf S. 37 angeführten Versuch hatte sich das Verhältnis 1,526 und das Mol.-Gew. 44,2 ergeben; ein Teil der Abweichung rührt davon her, daß CO_2 den Gasgesetzen nicht streng gehorcht, z. B. einen größeren Ausdehnungskoeffizienten als $\frac{1}{273}$ besitzt.

ein, so entweicht an der „Gicht“ ein Gas mit 30 bis 35 Proz. CO_2 , das in chemischen Betrieben (Soda- oder Zuckerfabriken) verwendet werden kann, während es nicht lohnt, das Gas auf Flaschen zu ziehen, da die Trennung von den begleitenden Gasen (hauptsächlich Stickstoff) zu teuer ist. Man sollte versuchen, das CO_2 landwirtschaftlich zu verwerten, da die „Assimilation“ der Pflanzen (vgl. S. 28) bei vermehrter CO_2 -Zufuhr steigt („Kohlensäuredüngung“).

Daß CO_2 schwerer als Luft ist ($44:29 = 1,52$), kann man leicht zeigen. Gießt man auf eine brennende Kerze aus einem Zylinder Kohlensäure, so erlischt das Licht¹). Der Kohlenstoff ist mit Sauerstoff vollständig abgesättigt, das Gas kann also weder Verbrennung noch Atmung unterhalten. Tariert man einen luftgefüllten Zylinder auf einer Wage und gießt das Gas hinein, so wird der Zylinder merkbar schwerer. Das Gas sammelt sich wegen seines großen spezifischen Gewichts in Höhlen, Brunnen usw. am Grunde an, so daß beim Befahren verdächtiger Brunnenschächte Vorsicht am Platze ist und man besser erst durch Hinablassen eines Lichtes auf Gegenwart von Kohlensäure prüft. In der Hundsgrotte bei Neapel ersticken kleine Hunde, weil sie der Erde näher sind und mehr von dem Gase einatmen als der größere Mensch.

Eine andere, charakteristischere Probe auf Kohlendioxyd ist folgende: man bringt es mit einer Lösung von gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) in Berührung, sei es, daß man das Gas ein- oder hindurchleitet oder einen Tropfen des „Kalkwassers“ an einem Glasstabe in das zu prüfende Gas hält. Das Kohlendioxyd bildet mit der basischen Lösung sofort einen weißen Niederschlag, der nichts anderes ist als der bekannte kohlen-saure Kalk:



Das Kohlendioxyd ist selbst zwar noch keine Säure, denn ihm fehlt der durch Metalle ersetzbare Wasserstoff, löst man aber Kohlendioxyd in Wasser auf, so entsteht eine schwache Säure. Die Lösung schmeckt kaum sauer, färbt blaue Lackmuslösung nur schwach weinrot, leitet aber den Strom, enthält also einige Ionen. Aus zwei Akkumulatoren, einem Becherglase mit destilliertem Wasser und zwei Platinelektroden und einem Demonstrationsgalvanometer schaltet man einen Stromkreis zusammen. Das Galvanometer gibt keinen Ausschlag; sobald man aber Kohlendioxyd einleitet, ist ein Ausschlag zu bemerken, weil einige H^+ - und HCO_3^- -Ionen in der Lösung als Stromträger entstanden sind. Es ist also nicht ganz richtig, das Gas „Kohlensäure“ zu nennen, vielmehr entsteht erst mit Wasser die Säure, das Gas ist das „Säureanhydrid“ ($\acute{\alpha}\nu = \text{an} = \text{nicht}$, $\upsilon\delta\omega\rho = \text{hydor} = \text{Wasser}$), wie gebrannter Kalk, CaO , das Anhydrid der Kalkbase, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ist.

¹) Besonders instruktiv wird der Versuch, wenn man in ein Becherglas auf ein treppenförmig gebogenes Blech mehrere Kerzen setzt und langsam CO_2 auf den Boden des Glases leitet, dann erlischt ein Licht nach dem anderen.

Die reine Säure H_2CO_3 ist nicht haltbar; übergießt man also kohlensauren Kalk (Marmor, Kalkstein, Kreide) oder kohlensaures Natrium (Soda) oder Kalium (Pottasche) mit Salz- oder Salpetersäure, so wird die schwache Säure momentan frei gemacht, zerfällt aber sofort zum größten Teil in H_2O und CO_2 . Man kann also in einem Kippschen Apparat (Fig. 8, S. 43) aus Salzsäure und Marmor einen kontinuierlichen Strom von Kohlendioxyd entwickeln, den man zur Reinigung vom Wasserdampf durch konzentrierte Schwefelsäure perlen läßt.

In Wasser ist CO_2 bei Zimmertemperatur etwa im Verhältnis 1 : 1 löslich (1 Tl. Gas auf 1 Tl. Wasser); sonst könnten die Wasserpflanzen nicht assimilieren (s. S. 28). Daß bei jeder Atmung und jeder Verbrennung CO_2 (neben Wasserdampf) entsteht, läßt sich leicht zeigen: bläst man Atemluft in Kalkwasser (s. oben), so trübt es sich; die Trübung verschwindet, wenn man Salzsäure zusetzt. Saugt man die Abgase einer brennenden Kerze oder eines Gasbrenners durch Kalkwasser, so tritt die gleiche Trübung auf. Daß die Verbrennungsprodukte wegen der Sauerstoffaufnahme ein größeres Gewicht haben als die ursprüngliche Substanz, zeigt der bekannte Schulversuch, daß eine brennende Kerze an Gewicht verliert; fängt man aber die Verbrennungsprodukte in einem über die Kerze gestülpten, mit NaOH -Stücken beschickten Zylinder auf, so senkt sich die Wagschale mit der brennenden Kerze.

Das gleiche ließe sich mit dem auf S. 27 erwähnten Kaninchen demonstrieren.

Auch bei der Gärung, dem Lebensvorgang niederer Pflanzen, entsteht bekanntlich Kohlensäure (Bier, moussierender Wein). Um Bier aus dem im Keller stehenden Faß auf den Schänktisch zu drücken, wird komprimierte Kohlensäure benutzt; doch wird von Sachverständigen die natürliche, durch Faßgärung entstandene Kohlensäure erheblich höher geschätzt!

Da die gelöste Kohlensäure die Formel H_2CO_3 besitzt, muß es zwei Reihen von kohlensauren Salzen oder Carbonaten geben, z. B. NaHCO_3 und Na_2CO_3 . Das läßt sich leicht zeigen. Man kühlt eine Natronlaugelösung mit Eis ab, setzt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu, die mit neutralen Salzen und Säuren farblos, mit Basen stechend rot ist, und leitet in die rote Lösung Kohlensäure ein. Das Gas wird absorbiert, ohne daß sich zunächst die Farbe ändert. Es entsteht Soda (Na_2CO_3), also ein Salz aus einer starken Base (NaOH) und einer schwachen Säure (H_2CO_3); die Eigenschaften der Komponenten sind nicht ausgeglichen, die Base überwiegt, die Sodalösung reagiert alkalisch (Färbung, Geschmack, Wirkung auf die Haut); setzt man das Einleiten von CO_2 fort, so entfärbt sich die Lösung langsam und ein weißes Salz fällt, wenn die ursprüngliche Natronlauge konzentriert war, aus, das bei der Analyse die Formel NaHCO_3 aufweist; es sollte, da es noch ein durch Metalle ersetzbares H-Atom enthält, sauer reagieren, reagiert aber bei tiefen Temperaturen neutral, weil die Säure schwach ist. Nimmt man $\text{Ca}(\text{OH})_2$ statt NaOH , so sind die Löslichkeitsverhältnisse gerade

umgekehrt: das zuerst entstehende CaCO_3 ist so gut wie unlöslich, aber es löst sich bei weiterem CO_2 -Einleiten zu dem nur in Lösung beständigen Salz $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ auf. Das „doppelkohlensaure Natrium“ ist wenig löslich, der doppelkohlensaure Kalk leicht löslich. Da jeder Regentropfen, jedes Bachwasser Kohlensäure gelöst enthält, entstehen in Kalkgebirgen allmählich kleine Vertiefungen oder größere Löcher, wo ständig kohlensaurer Kalk als doppelkohlensaures Salz in Lösung geht. So entstehen die Karstbildungen, Kalkhöhlen, Dolinen usw. Wo von der Decke einer Höhle kalkhaltiges Tageswasser in die Höhle herabtropft, verdunstet Wasser und geht zugleich etwas gelöste Kohlensäure fort, dadurch wird eine entsprechende Menge Kalk unlöslich: von der Decke wächst eiszapfenähnlich ein Kalkgebilde hinab, und vom Boden, wo die Wassertropfen aufklatschen, sich verbreitern, verdunsten, ein entsprechend breiteres Gebilde von CaCO_3 jenem ersten entgegen: Stalaktiten und Stalagmiten = Tropfstein. Auch die Entstehung mancher Kalkgebirge, soweit sie nicht Meeressedimente sind, ist durch die Löslichkeit und Zersetzlichkeit des doppelkohlensauren Kalks zu erklären, der aus dem Gebirge abtransportiert wird und sich beim Verbreitern des Stromes niederschlägt. Ebenso die dem Techniker wohlbekannte, aber unerwünschte Bildung des „Kesselsteins“. Da kochendes Wasser keine Gase zu lösen vermag, entweicht im Kessel neben der vom Wasser gelösten Luft alle gelöste Kohlensäure, und damit muß sich der doppelkohlensaure Kalk als CaCO_3 absetzen, überzieht die Eisenwandung bzw. die Eisenröhren mit einer immer dicker werdenden Schicht, die die Wärme schlecht ableitet, so daß das Metall unter der Kalkschicht glühend werden kann; platzt die Kalkschicht an einer Stelle, so kommt das Wasser mit dem überhitzten Blech in Berührung und es kann zu einer Kesselexplosion kommen. Dem kann man auf zwei Weisen abhelfen: entweder man setzt dem Speisewasser, ehe es in den Kessel kommt, NaOH zu, so daß aus $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH}$ das weniger schädliche, lösliche Na_2CO_3 und das unlösliche CaCO_3 entsteht, das man in Klärbecken sich absetzen läßt, oder man filtriert das Kesselspeisewasser durch „Permutit“; das ist ein künstlich hergestelltes Mineral aus Aluminiumoxyd, Natron, Kieselsäure und Wasser, das die Fähigkeit besitzt, die Base Natron gegen eine andere, ihm in Lösung angebotene auszutauschen (permutare): gelöstes Kalksalz + fester Natriumpermutit \rightarrow gelöstes Natriumsalz + fester Calciumpermutit. Ist das Filter verbraucht, so wird es durch eine gesättigte NaCl -Lösung wieder regeneriert: fester Calciumpermutit + gelöstes Natriumsalz \rightarrow fester Natriumpermutit + gelöstes Kalksalz, und das Filter ist wieder gebrauchsfertig. Es liegt ein Gleichgewicht und eine Massenwirkung vor; da das lösliche Salz beim Filtrieren entfernt wird, geht die Reaktion kaum rückwärts. Wasser, das Kalk- oder Magnesiumsalze enthält, nennt man „hart“; man spricht von bleibender und vorübergehender Härte: die durch Kochen zu entfernende, von Bicarbonaten herrührende Härte ist „vorübergehend“. Näheres s. Calcium.

Kohlenoxyd.

Verbrennt Kohle mit Luftüberschuß oder bringt man Kohle bei sehr hoher Temperatur mit Sauerstoff zusammen, so entsteht neben mehr oder weniger CO_2 ein zweites farbloses und geruchloses Gas mit ganz anderen Eigenschaften, das sogenannte Kohlenoxyd. Während CO_2 zwar die Atmung und Verbrennung nicht unterhält, aber in kleinen Mengen eingeatmet ebenso unschädlich ist wie z. B. Stickstoff oder Wasserstoff, ist das Kohlenoxyd ein schweres Blutgift, das schon in kleinen Mengen Unbehagen, Krankheitssymptome und bei längerem Einatmen den Tod herbeiführen kann, weil die mit CO beladenen roten Blutkörperchen keinen Sauerstoff mehr aufzunehmen vermögen¹⁾. Kohlenoxyd ist brennbar, verbrennt mit schön hellblauer Flamme zu Kohlendioxyd 2 Vol. Kohlenoxyd + 1 Vol. Sauerstoff geben 2 Vol. Kohlendioxyd. Aus diesen Volumverhältnissen, bequemer aus der Gasdichte bzw. dem Molekulargewicht kann man ableiten, daß die Formel CO ist. Es ist kaum ein Säureanhydrid, wird von Natronlauge nicht absorbiert, gibt mit Kalkwasser keine Fällung, mit Lackmuslösung keine Rötlichfärbung.

Es entsteht als „Kohlendunst“, wenn man einen mit glühenden Kohlen gefüllten Ofen bei ungenügender Luftzufuhr (zu frühem Schließen der Klappen) weiter brennen läßt:



Beide Bildungsarten gehen häufig nebeneinander her, während bei sehr hohen Temperaturen sicher die erste, die direkte Bildung von Kohlenoxyd, überwiegt. Zwischen Kohlenoxyd und Kohlensäure besteht ein von Temperatur und Druck abhängiges Gleichgewicht. Die Reaktionsformel $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ führt zu folgender Massenwirkungsgleichung (s. S. 63):

$$\frac{[\text{CO}]^2}{[\text{C}] \cdot [\text{CO}_2]} = \text{const.}$$

Da die Konzentration der (so gut wie nicht flüchtigen) Kohle konstant bleibt, muß sich für jede Temperatur ein bestimmtes Verhältnis zwischen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd einstellen. Üben beide Gase zusammen einen Druck von 1 Atm. aus, so sind die Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Gase bei verschiedenen Temperaturen folgende:

t	CO Proz.	CO ₂ Proz.	t	CO Proz.	CO ₂ Proz.
450 ⁰	2	98	850 ⁰	93,8	6,2
500	5	95	900	97,8	2,2
600	23	77	950	98,7	1,3
700	68	32	1000	99,4	0,6
800	90	10	1100	99,85	0,15

¹⁾ Schon kleine Mengen CO verändern die Farbe und die Lichtabsorption des roten Blutfarbstoffs stark; es entsteht eine stabile chemische Verbindung, während der Sauerstoff nur locker gebunden ist. Die Veränderung des Absorptionsspektrums durch CO wird zum Nachweis kleinster CO-Mengen benutzt.

Die vorstehenden Zahlen beziehen sich auf vollständiges Gleichgewicht, das bei den tieferen Temperaturen nur langsam erreicht wird. Die Zahlen sind für die Gleichgewichte und die Vorgänge im Hochofen wichtig, wenn sie sich da auch ein wenig verschieben; denn da man in den Hochofen Luft mit nur 21 Proz. Sauerstoff einbläst, ist der Druck von $\text{CO} + \text{CO}_2$ nicht 1 Atm., sondern nur etwa $\frac{1}{4}$ Atm. Nach dem Le Chatelier'schen Satz muß sich das Gleichgewicht bei kleineren Drucken nach der Seite der größeren Volumina, also nach der Kohlenoxydseite hin verschieben.

In den Rauchgasen der technischen Feuerungen soll kein CO enthalten sein. In größeren Betrieben analysiert man die Abgase regelmäßig im sogenannten Orsatschen Apparat, in dem 100 ccm Gas abgemessen und nacheinander mit Lösungen behandelt werden, die CO_2 , Sauerstoff und CO absorbieren (Kalilauge, alkalische Pyrogallol- und ammoniakalische Kupferchlorürlösung).

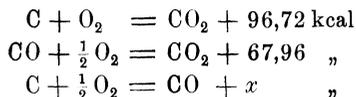
Beim Verbrennen organischer Stoffe in der kalorimetrischen Bombe (vgl. S. 84) kann CO in kleinen Mengen auftreten, wenn der Sauerstoffdruck ungenügend ist und Ruß entsteht; bei normalen Verbrennungen entsteht trotz der hohen Temperatur wegen des großen Sauerstoffüberschusses und des hohen Druckes nur Kohlendioxyd.

Größere Mengen CO enthält das Leucht- und Koksgas, ferner die Gase, die bei Sprengungen und schlagenden Wetterern in Bergwerken entstehen; daher die Leuchtgasvergiftungen und die Unglücksfälle im Bergwerk bei ungenügender Bewetterung. Auch beim Ablöschen des aus den Heizkammern glühend ausgestoßenen Hüttenkokes entstehen neben Wasserstoff merkliche Mengen CO (Wassergasbildung, vgl. S. 102).

Das Gleichgewicht zwischen Kohle, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd spielt beim Hochofen eine wichtige Rolle. Hier sei allgemein betont, daß für die Praxis die Lage des Gleichgewichts oft weniger wichtig ist als die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, und die Gegenwart von Katalysatorstoffen, die die Erreichung des Gleichgewichts beschleunigen.

Bildungswärme des Kohlenoxyds.

Sie kann direkt nicht gefunden werden, da man bei den Temperaturen, wo nur CO entsteht, nicht kalorimetrieren kann. Man ist daher auf den indirekten Weg, die Benutzung des Hess'schen Satzes (vgl. Einleitung, S. 5), angewiesen: man bestimmt die Verbrennungswärmen von Kohle und von Kohlenoxyd, die Differenz gibt die Bildungswärme des CO. Hierbei wollen wir aus praktischen Gründen die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs (8060 cal pro Gramm) benutzen, nicht die schärfer definierten und sicherer bekannten Werte für Graphit oder gar Diamant, wie es der theoretische Thermochemiker tut:



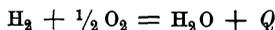
Durch Subtraktion der zweiten und dritten Gleichung von der ersten und eine einfache Umformung folgt $x = +28,76$ kcal. Man sieht also, daß die erste Etappe der Verbrennung weit weniger Kalorien liefert als die zweite. Der Grund ist zweifellos der, daß viel Energie aufgewendet werden muß, um das komplizierte Molekulargefüge des Kohlenstoffs aufzuspalten oder, was ungefähr auf das gleiche herauskommt, um den festen Kohlenstoff zu einfachen C-Atomen zu verdampfen.

Die Verbrennungswärmen von CO und von H₂ (zu flüssigem Wasser) sind bei Zimmertemperatur fast gleich groß, nämlich rund 68 kcal (vgl. S. 40). Aber bei der großen Verdampfungswärme des Wassers (539 cal pro Gramm bei 100°, 585 cal bei 18°; s. unten) wird die Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu Wasserdampf erheblich kleiner als die Verbrennungswärme des CO. Die Umsetzung von Kohlenoxyd + Wasserdampf zu Kohlendioxyd + Wasserstoff wäre also mit einer geringen Wärmeentwicklung, die etwa der molekularen Verdampfungswärme 18.585 = 10,5 kcal gleich ist, verbunden¹⁾. Bei gewöhnlicher Temperatur geht diese Umsetzung nicht vor sich, vielleicht bei etwas höherer. Durch einen Katalysator wäre diese Reaktion nur zu beschleunigen, wenn sie auch bei etwas höheren Temperaturen, wo ein Katalysator eben anpacken könnte, mit Wärmeentwicklung verbunden wäre; denn ein Katalysator kann keine Energie hergeben, nur die Erreichung eines Gleichgewichtes beschleunigen. Als reversibel, d. h. zu einem Gleichgewicht führend, können wir jede Gasreaktion bei höherer Temperatur annehmen.

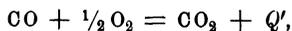
Es ist also zu untersuchen, wie groß die Verbrennungswärme von CO und von H₂ bei T⁰ ist, wenn die Wärmetönung bei t⁰ bekannt ist, oder allgemeiner, wie sich eine Wärmetönung mit der Temperatur verändert.

Zwei Mole A und B mögen bei der Vereinigung zu D bei t⁰ die Wärmeentwicklung Q_t geben; wie groß ist Q_T, die Wärmetönung bei T⁰? Um A + B von t⁰ zu der Verbindung D bei T⁰ zusammenzubringen, können wir zwei verschiedene Wege einschlagen, die nach dem Hessschen Gesetz (S. 5) zu der gleichen Wärmetönung führen müssen. a) Wir lassen A und B sich bei t⁰ vereinigen und erhalten die Wärmetönung Q_t, alsdann erwärmen wir die Verbindung D von t⁰ auf T⁰, wozu wir (T - t) · C_D cal dem System zuführen müssen²⁾. Die gesamte Wärmeentwicklung ist dann Q_t - (T - t) C_D. b) Wir erwärmen A + B von t⁰ auf T⁰, was (T - t) · C_{A+B} cal verbraucht; alsdann lassen wir die Vereinigung bei T⁰ vor sich gehen, wobei Q_T cal

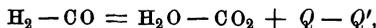
¹⁾ Subtrahiert man die beiden Gleichungen:



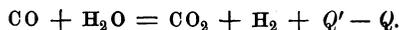
und



so folgt



daraus



²⁾ C bedeutet, wie üblich, die Molekularwärme des Gases, das als Suffix untergeschrieben ist, d. h. spezifische Wärme mal Molekulargewicht. Wir benutzen hier, da gleichbleibender Druck angenommen ist, die Molekularwärmen bei konstantem Druck. Diese sind, wie aus der Physik bekannt, um R = 1,987 cal größer als die Molekularwärmen bei konstantem Volumen, ein Gesetz, das Julius Robert Mayer benutzte, um den ersten Wert für das mechanische Wärmeäquivalent zu berechnen; vgl. S. 3.

entwickelt werden; Gesamtwärmeentwicklung $Q_T - (T - t) \cdot C_{A+B}$. Da beide Größen einander gleich sind, folgt nach einer geringen Umformung:

$$Q_T = Q_t + (T - t) \cdot (C_{A+B} - C_D) \quad \text{oder} \quad \frac{Q_T - Q_t}{T - t} = C_{A+B} - C_D.$$

Also sobald die Reaktionsprodukte eine andere Molekularwärme C haben als die Ausgangsstoffe, ändert sich die Wärmetönung mit der Temperatur.

Wir wollen obige Gleichung zunächst dazu benutzen, um aus der sicher bekannten Verdampfungswärme des Wassers bei 100^0 diejenige bei 18^0 abzuleiten.

Wir können 1 g Wasser bei 18^0 verdampfen, was q_{18} cal verbraucht, dann den Wasserdampf auf 100^0 erwärmen, was $(100 - 18) \cdot c_{\text{Dampf}}$ cal kostet; wir können aber auch das Gramm Wasser auf 100^0 erwärmen, wozu wir $(100 - 18) \cdot c_{\text{Flüss.}}$ aufbringen müssen, und können dem System dann die Verdampfungswärme bei 100^0 (q_{100}) entziehen. So erhalten wir die Gleichung:

$$-q_{18} - c_{\text{Dampf}}(100 - 18) = -q_{100} - c_{\text{Flüss.}} \cdot (100 - 18)$$

und

$$-q_{18} = -q_{100} - 82(c_{\text{Flüss.}} - c_{\text{Dampf}}).$$

Da $c_{\text{Flüss.}} = 1,00$ ist, $c_{\text{Dampf}} = 0,44$ und $q_{100} = -539$ cal ist, folgt

$$-q_{18} = -539 - 82 \cdot 0,56 = -539 - 46 = -585 \text{ cal.}$$

Wenn wir die Verbrennungswärmen der beiden Gase H_2 und CO bei z. B. 400^0 wissen wollen, müssen die mittleren Molekularwärmen zwischen 18 und 400^0 für alle in die Formeln eingehenden Stoffe bekannt sein. Das ist ziemlich genau der Fall:

	$C \cdot 400 - 18$
Wasserstoff	7,0 cal
Sauerstoff	7,1
Wasserdampf	8,6
Kohlenoxyd	7,1
Kohlendioxyd	10,3

Also ist die Verbrennungswärme des Knallgases zu Wasserdampf bei 400^0

$$= 68\,340 - 18,016 \cdot 585 + (400 - 18) \cdot (7,0 + \frac{1}{2} \cdot 7,1 - 8,6) \\ = (57\,800 + 740) \text{ cal} = 58,55 \text{ kcal,}$$

und die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd ist analog $67\,960 + (400 - 18) \cdot (7,1 + \frac{1}{2} \cdot 7,1 - 10,3) = (67\,960 + 130) \text{ cal} = 68,10 \text{ kcal.}$

Also auch bei 400^0 ist die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds größer als die des Wasserstoffs und die aus der Differenz beider Verbrennungsvorgänge folgende Umsetzung $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ist mit einer Wärmeentwicklung von etwa $+9,5$ kcal verbunden.

Wir wollen diese „Wassergasreaktion“ (vgl. S. 102) zu einem weiteren thermodynamischen Exkurs benutzen. Die Massenwirkungskonstante der Dissoziation des Wasserdampfes ($H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2$) und des Kohlendioxyds ($CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2} O_2$) ist bei hohen Temperaturen experimentell gefunden worden und mit Hilfe der für alle Temperaturen bekannten Wärmetönungen (s. oben) nach van 't Hoff's Gleichung (s. S. 64) für alle anderen Temperaturen abzuleiten. Kennt man die Werte, so folgt durch einfache Division die Massenwirkungskonstante der Wassergasreaktion: denn ist

$$K = \frac{[H_2] \cdot [O_2]^{1/2}}{[H_2O]} \quad \text{und} \quad K' = \frac{[CO] \cdot [O_2]^{1/2}}{[CO_2]},$$

so gilt

$$\frac{K}{K'} = K'' = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}]}$$

Setzt man die Zahlenwerte für K und K' ein, so folgt, daß im Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen erhebliche Mengen Wasserstoff und Kohlendioxyd neben geringen Mengen Wasserdampf und Kohlenoxyd vorhanden sind, daß man also bei Auffindung eines geeigneten Katalysators aus CO und Wasserdampf den wertvollen Wasserstoff, verunreinigt durch ein gleiches Volumen CO_2 , herstellen kann.

Man hat das Wassergasgleichgewicht ebenfalls bei hohen Temperaturen, wo das Gleichgewicht schnell erreicht wird, gemessen, daraus die Massenwirkungskonstante abgeleitet und aus der bekannten Wärmetönung des Vorganges die Konstanten für tiefe Temperaturen extrapoliert.

t	K	K'	K'' aus K und K' ber.	K'' aus direkten Messungen abgeleitet
400° C	$6,9 \times 10^{-8}$	$6,3 \times 10^{-9}$	11	12,4
500	$1,9 \times 10^{-15}$	$4,2 \times 10^{-16}$	4,5	4,8
750 ¹⁾	$1,9 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-11}$	1,1	1,3
1000	$5,5 \times 10^{-9}$	$1,04 \times 10^{-8}$	0,53	0,52

Bei tieferen Temperaturen als 400° wäre das Gleichgewicht für die Wasserstoffgewinnung noch günstiger, doch hat man da keinen Katalysator; wohl aber katalysiert z. B. besonders präpariertes Eisenoxyd die Reaktion bei etwa 400° genügend, um technisches Arbeiten zu erlauben. Das Kohlendioxyd kann leicht durch Absorption in kaltem Wasser unter Druck entfernt werden. Auf diese Weise wird der Wasserstoff für die Hochdrucksynthese des Ammoniaks (S. 55) gewonnen. Geht man von „Wassergas“, d. h. einem Gemisch von H_2 , CO, CO_2 und viel Stickstoff aus, so kann man es so einrichten, daß das resultierende Gas nach der Entfernung des CO_2 eine für die Ammoniakherstellung geeignete Zusammensetzung besitzt.

In ähnlicher Weise stellt man aus Kohlenoxyd und Wasserdampf an vernickelten, porösen Katalysatoren Methan (vgl. S. 104) her:



Technische CO-haltige Brennstoffe.

CO wird in der Technik selbst in verdünntem Zustand viel als Heiz- (und Reduktions-)mittel benutzt. Gase lassen sich leicht vorwärmen, wodurch die Flammentemperatur erhöht wird, und vor allem benötigen Gase nicht den großen Luftüberschuß wie feste Brennstoffe, auch lassen sie sich leichter zuführen und ihre Zufuhr ist leicht zu regulieren.

Man erhitzt Kohle mit ungenügender Luftzufuhr in Öfen, die oben kontinuierlich mit Kohle beschickt werden und in die unten eine genau regulierte Menge Luft eingeblasen wird. Die neuen Typen der „Generatoröfen“ sind drehbar und mit Vorrichtungen versehen, durch die unten die Asche durch einen Wasserabschluß hindurch selbsttätig ausgetragen

¹⁾ Die Gleichheit von K und K' bei etwa 750° bedeutet zugleich, daß Wasserstoff und Kohlenoxyd bei dieser Temperatur gleich starke Reduktionsmittel sind, unterhalb der Temperatur ist CO stärker, oberhalb H_2 .

wird. Dem hauptsächlich entstehenden CO ist der gesamte Luftstickstoff als Ballast beigemischt, daneben etwas CO₂ und Destillationsprodukte der Kohle. Die Reaktion geht, wie wir sahen, unter Wärmeentwicklung vor sich. Die durchschnittliche Zusammensetzung und den Heizwert des Generatorgases [wie üblich in kcal („Wärmeeinheiten“) pro Kubikmeter bei Zimmertemperatur ausgedrückt] findet man in der untenstehenden Tabelle.

Bläst man in den heißen Ofen auf die glühenden Kohlen Wasserdampf, so kann sich kurze Zeit die unter Wärmebindung verlaufende Reaktion $C + H_2O = H_2 + CO$ abspielen. Da die Zersetzungswärme des Wasserdampfes weit größer ist als die Bildungswärme des CO, kühlt sich der Ofeninhalt schnell ab und die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn man nicht nach kurzer Zeit wieder Luft einbläst und Generatorgas erzeugt. Man kann die beiden Reaktionsprodukte (Generator- oder Luftgas und „Wassergas“) getrennt oder gemeinsam auffangen; im letzteren Falle heißt das Produkt „Mischgas“ oder „Kraftgas“. Man hat bei dieser Vergasung der Kohle den Vorteil, daß man stark aschehaltige Kohle gut ausnutzen und einen Teil des Stickstoffs als Ammoniak erhalten kann. Der gewinnbare Anteil des Stickstoffs ist bei Gegenwart von Wasserdampf größer als bei der trockenen Vergasung.

Ein durch CO₂ verunreinigtes Generatorgas ist das aus dem Hochofen austretende „Gichtgas“. Das im unteren Teile des Ofens, wo die heiße Luft zu der glühenden Kohle tritt, entstehende Kohlenoxyd reduziert das Eisenoxyd der Erze nach der Formel $CO + FeO = Fe + CO_2$. Das Gichtgas enthält also außer dem Stickstoff der eingeblasenen Luft noch CO₂ und hat dementsprechend noch eine geringere Heizkraft als das Generatorgas, fällt aber in riesigen Mengen als Nebenprodukt der Eisendarstellung ab.

Gas	H ₂ Proz.	CH ₄ Proz.	Andere Kohlen- wasser- stoffe	CO Proz.	CO ₂ Proz.	Stick- stoff Proz.	kcal pro Kubikmeter
Gichtgas . . .	Verschieden, klein		—	24	12	64	700—800
Generatorgas .	0,6	0,2	—	26	4	69	800—900 ¹⁾
Kraftgas . . .	15	1	—	29	5	50	1300
Wassergas . . .	45	1	—	45	5	2—7	2600
Kokereigas . . .	58	30	2,5	5,5	1	3	3500—4500
Leuchtgas . . .	40—50	30—35	6	8—12	3	4—7	4500—5000

Die vorstehenden Daten sind grobe Durchschnittszahlen, von denen starke Abweichungen zu beobachten sind, je nach der Art der Kohlen und der Erhitzung.

Das Kohlenoxyd ist eine „ungesättigte“ Verbindung, da von den vier Wertigkeiten oder Valenzen des Kohlenstoffs nur zwei durch

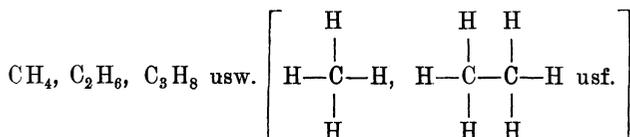
¹⁾ Bei Verwendung von Koks oder Anthrazit kann der Heizwert auf 1100 kcal und mehr ansteigen.

Sauerstoff abgesättigt sind; daher die Reaktionsfähigkeit des CO: es wird vom Blutfarbstoff fest gebunden, weil freie Valenzen vorhanden sind, es ist ein kräftiges Reduktionsmittel (z. B. für manche Metalloxyde), auch kann es elementares Chlor addieren und gibt dann die sehr giftige Verbindung COCl_2 , das Phosgen, das im Kriege als Kampfgas Verwendung fand.

Kohlenwasserstoffe.

Mit Wasserstoff bildet Kohlenstoff außerordentlich zahlreiche Verbindungen, doch lassen sich diese aus den Elementen nur schwer und in ganz geringen Mengen herstellen; sie gehören darum mehr zur organischen Chemie, doch muß einzelnes schon hier gesagt werden. Im Braunkohlenteer sind zahlreiche Verbindungen enthalten, in denen Kohlenstoffatome zu Ketten aneinandergereiht sind, sogenannte Paraffinkohlenwasserstoffe, die „gesättigt“ sind und daher geringe Reaktionsfähigkeit besitzen. Der Name bedeutet „parum affinis“, nur wenig Verwandtschaft aufweisend. Paraffine, von den einfachsten bis zu sehr komplizierten, bilden das amerikanische Petroleum. Durch Verkokung bei tiefer Temperatur lassen sich Paraffinverbindungen auch aus Steinkohlen gewinnen, sie bilden einen wichtigen Bestandteil des „Tieftemperatur-“ oder „Urteers“.

Die niedrigsten Glieder der Reihe:



sind gasförmig, die mittleren flüssig, die höheren fest. Die leichtflüchtigen, flüssigen Glieder der Reihe sind durch fraktionierte Destillation aus dem Rohpetroleum oder dem durch „Schwelen“ erhaltenen Teer aus bituminösen Braunkohlen zu gewinnen (Benzin, Solventnaphtha oder Ligroin, als Lösungsmittel und als Treibmittel in Explosionsmotoren viel benutzt); die mittleren flüssigen Fraktionen, die bei Zimmertemperatur nur einen kleinen Dampfdruck haben, darum nicht explodieren, sind das Leuchtpetroleum bzw. das aus Braunkohlenteer gewonnene Solaröl; ein Gemisch von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen stellt das vielgebrauchte Vaseline und das beste amerikanische Schmieröl dar, wie es neuerdings auch in ähnlicher Qualität aus dem Urteer gewonnen wird. Die festen, hochmolekularen Bestandteile bilden das feste Paraffin des Braunkohlendestillats und werden namentlich zur Herstellung der Paraffinkerzen verwandt; der bei hohem Erhitzen in den Retorten zurückbleibende koksartige Rückstand dient zur Herstellung von Elektroden.

Die wichtigste chemische Verbindung der Reihe ist das erste Glied, CH_4 , das Methan, Sumpfgas oder Grubengas. Es entsteht bei der

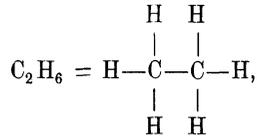
Vermoderung von Pflanzen, so aus der Cellulose von Schilf und anderen Wasserpflanzen unter der Einwirkung gewisser Bakterienarten. Rührt man den sumpfigen oder sandigen Untergrund stehender Gewässer mit einem Stock auf, so entweichen die angesammelten Gasblasen; sie verbrennen mit blaßblauer, kaum leuchtender Flamme, die noch weniger gefärbt ist als die von Wasserstoff. Bei der „Inkohlung“ der Pflanzenreste aus dem Carbon sind Riesenmengen CH_4 entstanden, die zum Teil in Höhlungen der Steinkohle erhalten geblieben sind und beim Anschlagen entweichen und die „schlagenden Wetter“ bilden. Die Verbrennungswärme von CH_4 ist pro Mol, also rund 24 Liter bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur, 212 kcal; also pro Kubikmeter 8800 Wärmeeinheiten. Da 1 Mol 2 Mole Sauerstoff verbraucht ($\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$), ist die explosivste Mischung die von 1 Vol. Grubengas + 10 Vol. Luft; doch sind auch Mischungen mit erheblich mehr Luft noch stark explosiv, und das Grubengas ist daher eine starke Gefahr für den Bergwerksbetrieb. (Sicherheitslampe siehe im Abschnitt „Flammen.“) Ist eine Steinkohle reich an CH_4 , so muß die Grube besonders gut bewettert werden. Wie S. 86 erwähnt, ist es gelungen, der aus dem Bergwerk austretenden Luft einen Teil des CH_4 durch Absorption an aktiver Kohle wieder zu entziehen. Aus CO und H_2 stellt man durch Erhitzen mit Nickel als Katalysator CH_4 im großen her, so daß CH_4 wie andere, technisch im großen gewonnenen Gase neuerdings in Stahlflaschen komprimiert in den Handel kommt; es wird z. B. in Betriebslaboratorien als guter Ersatz für Leuchtgas gebraucht. Man versuche, die Wärmetönung der Reaktion $\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{\text{Dampf}}$ aus den Verbrennungswärmen zu berechnen.

Das dritte natürliche Vorkommen des Methans ist das als einer der Begleiter des Petroleums. Die starken Drucke, die die Petroleumfontänen verursachen, sind meist durch Methan erzeugt, das beim Petroleum verblieben ist und dieses wie ein Windkessel aus dem Bohrloch treibt. Sind nicht in geringer Teufe flüssigkeitsundurchlässige Schichten vorhanden, so versackt das flüssige Petroleum in der Tiefe, während die bei der Bildung des Petroleums entstandenen Gase beim Anbohren als Erdgas entweichen. In Deutschland sind solche Fälle selten (Neuen-gamme bei Hamburg), in anderen Ländern (Nordamerika, Siebenbürgen) ist das zumeist aus Methan bestehende Erdgas eine wichtige Energiequelle. Die größten Gasquellen sind die von Baku am Kaspischen Meer, wo die heiligen Feuer seit vielleicht 3000 Jahren brennen und die Begleiterscheinungen von riesigen Mengen Petroleum sind.

Die weiteren gasförmigen Glieder der Paraffinreihe sind in der Natur weniger häufig, mehr die flüssigen. Mit steigender Anzahl Kohlenstoff im Molekül verliert die Flamme allmählich ihre Farblosigkeit und wird gelblich, rötlich und neigt schließlich zur Rußabscheidung (Blaken), wie es von der Benzin- und Petroleumflamme bekannt ist. Das Leuchten der Flamme hat seine Ursache in der intermediären Abscheidung von festen Kohlenstoffteilchen, die bei genügender Luftzufuhr

glatt verbrennen, aber bei ungenügender oder beim Abkühlen der Flamme als Ruß entweichen oder sich an dem in die Flamme eingeführten kalten Körper absetzen können.

Der Kohlenstoff hat, wie kein anderes Element, die Fähigkeit, „ungesättigte“ Verbindungen zu bilden. So existieren neben dem gesättigten



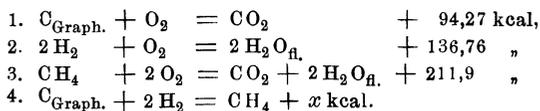
dem Äthan, dessen Hydroxylverbindung der bekanntere Äthylalkohol ist, noch zwei Kohlenwasserstoffe mit 2 Atomen Kohlenstoff, das Äthylen, $\text{C}_2\text{H}_4 = \begin{array}{c} \text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H} \\ \text{H} \end{array}$, und das Acetylen, $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.

Je kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer die Verbindung ist, desto labiler wird sie; bei dem Beispiel für das Gesetz von der Erhaltung der Energie sahen wir, daß Acetylen unter der erheblichen Wärmenentwicklung von + 53,9 kcal pro Mol in die Komponenten zerfällt, während die Bildungswärme von Methan und Äthan positiv ist¹⁾. Äthylen und noch mehr Acetylen zerfallen in der Hitze leicht unter Kohlenstoffabgabe, die Flammen sind daher leuchtend und neigen zum Rußen, das bei der Acetylenflamme so leicht eintritt, daß man besondere Brennerarten konstruieren mußte, um nichtblakende Flammen zu erzeugen. Da die Zerfalls- und Verbrennungswärme des Acetylens sehr groß ist (vgl. S. 5), wird der in der Flamme fein verteilte Kohlenstoff sehr hoch erhitzt, er strahlt also nach bekannten physikalischen Gesetzen ein sehr helles und weißes, d. h. nicht rötliches Licht aus. Von den ungesättigten Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs behandeln wir in diesem Zusammenhang nur das Acetylen, das man aus anorganischen Stoffen gewinnt.

Acetylen.

Es wird aus Calciumcarbid und Wasser dargestellt, das Calciumcarbid durch Zusammenschmelzen von gebranntem Kalk, CaO , mit Koks im elektrischen Ofen (vgl. S. 68) $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$, wobei pro Mol etwa 120 kcal gebunden werden. In Kästen mit Kohleboden und Schamottewänden, die mit dem Schmelzgemisch gefüllt sind, ragen drei an niedriggespannten Drehstrom angeschlossene Kohleelektroden; der

¹⁾ Die Bildungswärme des CH_4 ist direkt nicht zu messen, nur nach Hess zu berechnen:



Zieht man 3. + 4. von 1. + 2. ab und formt um, so folgt $x = + 19,1$ kcal.

Strom schmilzt das Calciumoxyd, das sich dann mit der Kohle umsetzt. Ein Teil der entweichenden Gase wird zum Brennen des Kalks benutzt. Das flüssige Calciumcarbid wird durch ein in die Seitenwand geschmolzenes Loch abgelassen. Es ist nie rein, sondern enthält seine Ausgangsprodukte CaO und Kohlenstoff, daneben wegen der Unreinheit des Koks stets Verbindungen des Siliciums, Stickstoffs, Schwefels und Phosphors, die sich mit Wasser zu den übelriechenden Wasserstoffverbindungen umsetzen und das Acetylen verunreinigen. Das Carbid kann man als das Ca -Salz des Acetylens auffassen; Wasser oder Säuren machen nach der Formel $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$ das Acetylen unter starker Wärmeentwicklung frei, so daß das Einwerfen von Carbid in Wasser vorsichtig zu geschehen hat. Der Handelswert des Carbids richtet sich nach der entwickelten Gasmenge: mit 330 Liter pro Kilogramm [statt 385 Liter nach der Theorie]¹⁾ ist man zufrieden, namentlich wenn wenig Phosphorwasserstoff beigemischt ist, der bei hoher Konzentration zur Selbstentzündung des Gases führen kann. Die Verunreinigungen kann man in der Kälte teilweise mit Chlorkalk entfernen.

Die heiße, helle Flamme des Acetylens dient zur Beleuchtung und zum autogenen Schneiden und Schweißen. Zur Beleuchtung läßt man es aus fast kreisförmig gebogenen Specksteinbrennern mit zwei feinen Öffnungen brennen: die beiden Flammen treffen sich, platten sich aneinander ab und besitzen dadurch eine so große Oberfläche, daß genügend Luft zutreten kann, um Rußabscheidung zu verhindern. Das Acetylen muß mit größter Vorsicht behandelt werden: man darf es nicht hoch komprimieren, nicht verflüssigen und nicht mit Kupfer oder Messing in Berührung bringen; denn in allen drei Fällen ist die Explosionsgefahr groß. Das Gas ist sehr löslich in einer organischen Flüssigkeit, die technisch im großen dargestellt wird, dem Aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Unter 15 Atm. Druck löst 1 Vol. Aceton etwa 100 Vol. Gas, ohne daß Explosionsgefahr vorliegt. Stahlflaschen, die eine solche in Kieselgur (S. 134) aufgesaugte Gaslösung in Aceton enthalten, können gefahrlos transportiert werden und dienen zur Beleuchtung und im Verein mit komprimiertem Sauerstoff zum Schweißen und Schneiden. Beim Schneiden erhitzt man mit einer Acetylen-Sauerstoffflamme und bläst dann einen reinen Sauerstoffstrahl auf die erhitzte Stelle, beim Schweißen wird selbstverständlich ohne Sauerstoffüberschuß erhitzt.

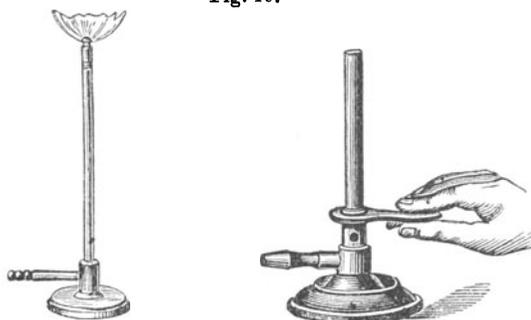
Flammen und Brenner.

Verbrennen Gase oder entstehen bei Reaktionen von festen oder flüssigen Stoffen sehr heiße Gase, so bildet sich eine Flamme, während

¹⁾ 1 Mol CaC_2 liefert 1 Mol Acetylen; da das Atomgewicht des Ca 40 ist, entsprechen $40 + 2 \times 12 = 64$ g CaC_2 22,4 Liter Gas von 0° und 760 mm, also 1000 g 350 Liter; für gewöhnlichen Druck und Zimmertemperatur kann man ein um 10 Proz. größeres Volumen, also etwa 385 Liter rechnen.

ein Glimmen oder Glühen auftritt, wenn nur feste Stoffe entstehen, wie bei der Oxydation von Eisen im Sauerstoff. Beim Verbrennen von Gasen kann man fast immer eine Schichtung der Flamme nachweisen. So besteht die Flamme einer Stearin- oder Paraffinkerze deutlich aus drei ineinandergesetzten Kegeln: im innersten vergast der flüssige Stoff durch die Hitze der äußeren Schichten; die Anwesenheit von verbrennlichen gasförmigen Stoffen läßt sich leicht nachweisen: wenn man in den innersten Kern der Flamme ein aufgerichtetes Glasrohr steckt, kann man die entweichenden Gase am anderen Ende des Rohres anzünden, ja, wenn die Flamme genügend groß ist, dem Kern abermals auf die gleiche Weise den brennenden Bestandteil entziehen. Noch

Fig. 19.

Schwalbenschwanz-Schnittbrenner
zum Biegen von Glasröhren.

Einfacher Bunsenbrenner.

leichter gelingt das bei einem Gasbrenner. Den innersten Kern der Kerzenflamme umgibt ein leuchtender Mantel, in dem die Gase unter intermediärer Abscheidung von glühendem, festem Kohlenstoff verbrennen; ganz außen ist ein bei der Kerze sehr schmaler nichtleuchtender Saum von bläulicher Färbung, in dem CO , CH_4 usw. ohne Kohlenstoffabscheidung verbrennen. Im elektrischen Flammenbogen verbrennt hauptsächlich Kohlenoxyd, daneben etwas Cyan, das sich aus dem Stickstoff der Luft und der glühenden Kohle in kleinen Mengen bildet. Der Lichtbogen ist gelblich gesäumt durch Stickoxyde, die aber in der nächsten Umgebung des Bogens wieder zerfallen (vgl. S. 65). Bläst man in eine leuchtende Flamme genügend Luft ein, so kann man das Leuchten unterdrücken; benutzt man statt dessen reinen Sauerstoff, so wird die Flamme entsprechend heißer, weil man nicht den Stickstoffballast auf die Flammentemperatur zu erhitzen braucht. Wärmt man Gas und Luft vor, durch Ausnutzung der Wärme der Verbrennungsgase, so steigt die Temperatur der Flamme an (vgl. Siemens-Martinofen, S. 165; „Regenerativfeuerung“).

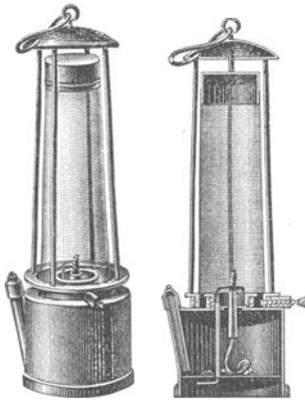
Brennt Leuchtgas aus einem Schnittbrenner, so erhält man eine breite, leuchtende Flamme. Läßt man das Gas aus einem Rohre brennen, das unten Löcher hat, so saugt der Gasstrom Luft an, die Flamme wird kürzer, heißer und nichtleuchtend (Fig. 19). Solche Brenner, die leicht

regulierbar sind, hat man in zahlreichen Typen konstruiert, deren erster von dem genialen Chemiker Bunsen her stammt.

Daß im innersten Kern keine Verbrennung stattfindet, keine Hitze herrscht, sieht man, wenn man einen Platindraht oder ein Schwefelholz hineinhält. Einpressen von Luft statt des Einsaugens führt zu der noch heißeren Gebläseflamme; man muß sich aber vor zu reichlicher Luftzufuhr hüten, da die Flamme dann kühler wird und zum „Zurückschlagen“ neigt. Einen Teil des zur vollständigen Verbrennung genügenden Sauerstoffs muß die Flamme immer der umgebenden äußeren Luft entnehmen.

Will man die heiße, nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners zu intensiver Beleuchtung ausnutzen, so kann man dem Gase kohlenstoff-

Fig. 20.



Davy'sche Sicherheitslampe.

reiche Dämpfe von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, beimischen oder wirksamer feste, unschmelzbare und unverbrennliche Stoffe in die Flamme bringen. Das geschieht im Auerbrenner. Ein bestimmtes Gemisch von Nitraten seltener Erden (Thorium und etwas Ceriumnitrat) läßt man von einem strumpfartigen Baumwollgewebe aufsaugen; die Baumwolle verbrennt in der Flamme, das verbleibende Gerüst von unschmelzbaren Oxyden sendet bei der etwa 1800° betragenden Temperatur der Flamme eines kleinen Bunsenbrenners ein intensives, fast weißes Licht aus.

Ein in eine Flamme gehaltenes Metalldrahtnetz kühlt die Flamme so sehr ab, daß das Gas und die Luft, ohne zu verbrennen, durch die Maschen des Netzes ausströmen. Erst wenn das Drahtnetz glühend wird, tritt Entzündung ein. Umgekehrt kann man das Gasgemisch oberhalb des Drahtnetzes anzünden, ohne daß ein Zurückschlagen der Flamme eintritt. Von dieser Erscheinung macht man in der bekannten Davy'schen Sicherheitslampe Gebrauch (Fig. 20). Das Benzinlämpchen (das bei neueren Konstruktionen von außen durch ein Cerfeuerzeug angezündet werden kann, ohne daß man mit Steichhölzern zu operieren braucht) ist unten meist von dickem Glas, oben von einem engmaschigen Drahtnetz umgeben, das der zur Verbrennung nötigen Luft Eintritt gewährt, von außen eintretende Gase aber, wie Grubengas, verbrennen nur innerhalb des Drahtnetzes, so daß keine schädliche Explosion vorkommen kann. Anwesenheit von selbst kleinen Mengen Grubengas macht sich durch die Entstehung einer bläulichen Haube über der Flamme bemerkbar.

Der Heizwert von Gasen kann in der kalorimetrischen Bombe nur unbequem und meist nur ungenau bestimmt werden. Man verwendet

daher eigene Kalorimeter mit ständiger Gas- und Wasserzufuhr. Das meist benutzte Modell ist das Junkerssche Kalorimeter, in dem die Verbrennung so reguliert wird, daß sich zwischen der Ein- und der Austrittsstelle des Wassers eine konstante Temperaturdifferenz ausbildet, die an zwei genauen Thermometern abgelesen wird. Das Kondenswasser wird gemessen und für seine Verdampfungswärme eine Korrektur angebracht (vgl. S. 89). Für Großbetriebe hat man selbstschreibende, kontinuierlich arbeitende Apparate konstruiert, die auf demselben Prinzip beruhen. Die pro Zeiteinheit zutretende Gasmenge wird in allen Modellen an einer Gasuhr abgelesen. Man eicht mit reinem Wasserstoff.

E. Schwefel.

Der Schwefel kommt in elementarem Zustand und in Form von Salzen in der Natur vor. Diese Salze leiten sich entweder vom Schwefelwasserstoff oder von der Schwefelsäure ab, erstere heißen Sulfide, letztere Sulfate. Die wichtigsten Sulfide sind Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies und vor allem das schwefelreichste: Schwefelkies oder Pyrit. An Sulfaten tritt der Gips, das Calciumsulfat, gebirgsbildend auf, als Mineral das Sulfat des dem Calcium verwandten Bariums (Schwerspat); lösliche Sulfate des Magnesiums, Natriums und Kaliums finden sich neben Calciumsulfat in Riesenmengen in unseren Kalilagern. Alles Eiweiß enthält Schwefel. Von dem lateinischen sulphur hat Schwefel das Symbol S.

Als Ausgangsprodukt der Schwefelverbindungen, namentlich der wichtigsten, der Schwefelsäure, wird hauptsächlich das schwefelreichste Mineral, der Schwefelkies, FeS_2 , in Amerika auch der elementare Schwefel benutzt, die löslichen Sulfate kaum, unter Umständen der wenig lösliche Gips (s. bei Calcium). Während im Schwefelkies der Schwefel der wertvollere Bestandteil ist, kommt es bei den anderen Kiesen, Blenden und Glanzen mehr darauf an, das Metall (zunächst als Oxyd) zu gewinnen, während der Schwefel beim Rösten an der Luft als schädliches Schwefeldioxyd abfällt, das der Hüttemann „der Not gehorchend, nicht dem eigenen Trieb“ zu Schwefelsäure verarbeiten muß.

Wir führen große Mengen Pyrit aus Spanien (Rio Tinto-Kies), Portugal und Norwegen ein, das größte deutsche Vorkommen ist Meggen (Siegerland).

Die wichtigsten Fundorte des elementaren Schwefels sind die vulkanischen Gegenden von Sizilien (Catania und Girgenti) und die südlichen Staaten von Nordamerika, ferner das durch und durch vulkanische Japan. Auf Sizilien wird der Schwefel in Schächten und Stollen gewonnen; in Louisiana und Texas ist das nicht möglich, da der Schwefel unter Schwimmsandschichten vorkommt, die keinen Schachtbau zulassen. Man macht sich nach einem eleganten Verfahren den niedrigen Schmelzpunkt des Schwefels (114°) zunutze, treibt eiserne Röhren bis in die Schwefellager, durch die man hochgespannten Wasser-

dampf einbläst, der den Schwefel schmilzt, und Druckluft, die den geschmolzenen Schwefel + Wasser + etwas Schwimmsand an die Oberfläche befördert. Nach einfachem Umschmelzen erhält man reineren und billigeren Schwefel, als der sizilianische ist. In den letzten Jahrzehnten tritt dementsprechend die uralte Schwefelproduktion von Sizilien immer mehr gegen die rationellere und auf größeren Vorräten basierende amerikanische zurück. Amerika „kontrolliert“ den Weltmarkt.

	Produktion in 1000 t		
	U. S. A.	Sizilien ¹⁾	Japan
1913	499	346	59
1919	1210	181	51
1923	2069	206	31

Der elementare Schwefel wird als Pflanzenschutzmittel gegen schädliche Mikroorganismen, namentlich der Weinstöcke, benutzt. Früher diente er mit Holzkohlepulver und Kalisalpeter in großem Maßstab zur Herstellung von schwarzem Schießpulver; für Feuerwerkssätze, Zündhölzer u. dgl. wird auch jetzt noch einiger Schwefel verbraucht. Wichtig ist seine Verwendung zum Härten des Kautschuks („Vulkanisieren“) und zum Herstellen des Hartgummis (Ebonit), das als leicht auf der Drehbank bearbeitbares, isolierendes Material Verwendung zu vielen physikalischen Apparaten findet. Im kleinen benutzt man auch Schwefel selbst als guten Isolator.

Seine charakteristischen physikalischen Eigenschaften sind seine gelbe Farbe, die bei gewöhnlicher Temperatur allen Schwefelmodifikationen eigen ist, außer wenn sich der Schwefel in ganz fein verteilter Form befindet (Schwefelmilch); ferner die leichte Brennbarkeit, der nicht hohe Schmelzpunkt, der wesentlich höhere Siedep. 444,5°, der bei der Bestimmung hoher Temperaturen auf elektrischem Wege als Fixpunkt dient.

Es gibt zwei kristallinische Schwefelmodifikationen, die sich aber sehr ähneln: die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form kristallisiert rhombisch, schmilzt bei 114,4°, doch ist dieser Schmelzpunkt bei sehr langsamem Erhitzen schwer zu erhalten, da der rhombische Schwefel bei 95,6° in die monoklin kristallisierende Modifikation übergeht. Nur bei diesem Umwandlungspunkt sind die beiden Modifikationen (unter Atmosphärendruck) nebeneinander beständig; oberhalb 95,6° ist die monokline, unterhalb die rhombische stabiler. Der Schmelzpunkt der monoklinen Modifikation beträgt 119,2°, er ist also der höhere.

Folgende Überlegungen über stabile und instabile Modifikationen sind eine gute Übung zum thermodynamischen Denken und zum Lesen von *p-t*-Diagrammen, die auch dem Maschineningenieur nützlich sind.

¹⁾ Das übrige Italien produzierte weitere 40 000 bis 45 000 t.

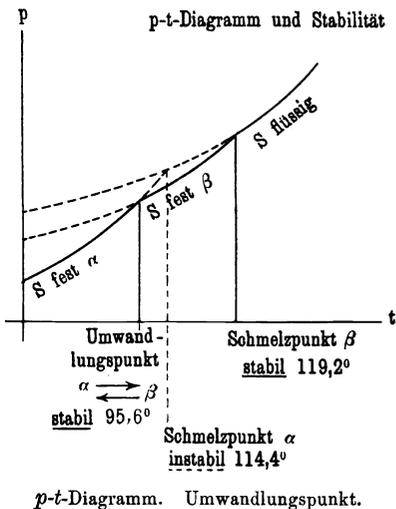
Man denke sich die stabile und die instabile Modifikation desselben Stoffes nebeneinander in einem geschlossenen Gefäß. Die instabile Modifikation muß laut Definition gegen die stabile verschwinden, d. h. von ihr aufgezehrt werden. Das kann nur eintreten, wenn die instabile den größeren Dampfdruck (P) hat. Besitzt die stabile den kleineren Dampfdruck p , so ist der Dampf der instabilen Modifikation, wenn er zur stabilen diffundiert, der stabilen gegenüber übersättigt, schlägt sich also in der stabilen Form nieder und die instabile wird über den Dampf allmählich von der stabilen aufgezehrt. Das gleiche muß eintreten, wenn man beide Modifikationen mit einem beliebigen Lösungsmittel überschichtet. Die instabile Modifikation muß also — unabhängig vom Lösungsmittel — die größere Löslichkeit C haben, so daß sich die stabile Modifikation niederschlägt, wenn die Lösung der instabilen Form zu der Lösung der stabilen hinüberdiffundiert, denn sie ist in bezug auf jene übersättigt, die nur die Löslichkeit c besitzt. Die maximale Arbeit, die man im ersten Falle gewinnen kann, wenn 1 Mol der instabilen Substanz in die stabile Form umgewandelt wird, ist $A = RT \ln \frac{P}{p}$, im zweiten Falle $A = RT \ln \frac{C}{c}$. Beide Arbeitsgrößen müssen gleich sein,

also ist $\frac{P}{p} = \frac{C}{c}$. Dem muß auch so sein, denn nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz sind die Absorptionskoeffizienten zweier Gase proportional den Dampfdrücken; die Absorptionskoeffizienten sind aber den Konzentrationen in der Lösung proportional. Da wir bei obiger Überlegung keine besondere Voraussetzung über das Lösungsmittel und den gelösten Stoff gemacht haben, muß das Verhältnis $\frac{C}{c}$ vom Lösungsmittel unabhängig sein: das ist in der Tat gefunden worden.

Der Schmelzpunkt eines Stoffes ist diejenige Temperatur, bei der der feste und der flüssige Stoff den gleichen Dampfdruck besitzen, denn nur dann sind sie nebeneinander beständig (vgl. S. 49). Aus dem p - t -Diagramm (S. 49, Fig. 11, linke Hälfte) kann man ohne weiteres ablesen, daß die instabile Form mit dem höheren Dampfdruck den tieferen Schmelzpunkt haben muß.

Nun sind folgende beiden Fälle möglich: die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit schneidet die Dampfdruckkurven der beiden festen Modifikationen oberhalb oder unterhalb des Umwandlungspunktes. Der erste Fall (Fig. 21) entspricht den beim Schwefel obwaltenden Verhältnissen. Die sich auf stabile Modifikationen beziehenden Dampfdrucklinien sind ausgezogen, die der instabilen sind punktiert gezeichnet: wir haben zwei stabile feste Modifikationen mit einem stabilen Umwandlungspunkt und einem stabilen Schmelzpunkt; der Schmelzpunkt der unterhalb des Schmelzpunktes stabilen Modifikation entspricht einem instabilen System. Hingegen ist im anderen Falle (Fig. 22) die niedriger schmelzende Modifikation bei allen Temperaturen in-

Fig. 21.

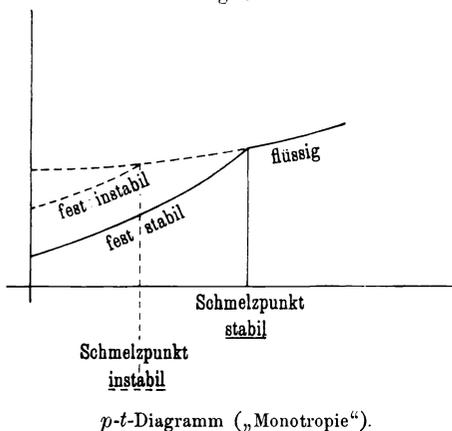


stabil, d. h. theoretisch nur bei Abwesenheit der stabilen Modifikation existenzfähig; ein Umwandlungspunkt ist nicht zu beobachten. Die Begriffe „stabil“ und „instabil“ sind relativ aufzufassen. Es kommt 1. auf die Abwesenheit der stabilen Modifikation, 2. auf die Geschwindigkeit der Umwandlung an.

Diamant ist dem Graphit gegenüber, da er eine höhere Verbrennungswärme besitzt, sicher instabil. Trotzdem kann man ein noch so fein gepulvertes Gemisch beider Modifikationen bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange halten, genau wie das instabile Knallgas neben dem stabilen Wasserdampf. Erst bei hohen Temperaturen (die bei den Gasen erheblich tiefer liegen als bei den trägen, festen Stoffen, falls diese keinen merklichen Dampfdruck besitzen) tritt eine merkbare Umwandlung der instabilen festen Modifikation in die stabile ein. Bei Schwefel mit verhältnismäßig hohem Dampfdruck macht sich die Instabilität der monoklinen Modifikation bei Zimmertemperatur schon im Verlauf von Tagen bemerkbar.

Geht 1 g-Atom (32,07 g) monokliner Schwefel bei Zimmertemperatur in rhombischen Schwefel über, so werden nur etwa 80 cal frei.

Fig. 22.



Geschmolzener Schwefel ist gelbbraun; er besitzt in der Nähe des Siedepunktes das Molekulargewicht S_8 , bei höheren Temperaturen geht das Molekulargewicht auf S_2 herunter; bei den höchsten erreichbaren Temperaturen spaltet sich das S_2 -Molekül immer mehr in einzelne S-Atome. Bei tiefen Temperaturen kondensiert sich der Dampf als kristallinische „Schwefelblumen“. Neben den

kristallinen Modifikationen gibt es noch verschiedene nicht kristallisierte, amorphe, so daß recht komplizierte Verhältnisse auftreten. Gießt man flüssigen Schwefel in kaltes Wasser, so erstarrt er nicht sofort, sondern bildet zunächst gummiähnliche zähe Fäden, die später ohne große Volumenänderung hart und kristallinisch werden. Geschmolzenen Schwefel benutzt man mitunter, um scharfe Abdrücke, z. B. von Münzen, zu machen, auch zum Einkitten von festen Gegenständen in Löcher.

Als Lösungsmittel für Schwefel kommen hauptsächlich zwei Schwefelverbindungen in Frage: der Schwefelkohlenstoff, CS_2 , dessen Zusammensetzung der Kohlensäure, CO_2 , analog ist, und „Chlorschwefel“, S_2Cl_2 . Namentlich aus CS_2 kann man bei langsamem Verdunsten leicht schöne, durchsichtige, meist rhombische, seltener monokline Kristalle erhalten (vgl. den Schulversuch S. 21).

Schwefeldioxyd.

Verbrennt Schwefel an der Luft, so tritt eine kleine Flamme und ein typischer, zum Husten reizender Geruch auf, der vom Schwefeln der Einmachegläser oder vom Anbrennen der altmodischen Schwefelhölzer allbekannt ist. Wie beim Verbrennen von Kohle ist das Volumen des Gases nach dem Abkühlen gleich demjenigen des Sauerstoffes, also müssen in 1 Mol. des Verbrennungsprodukts 2 Atome Sauerstoff enthalten sein, und die einfachste Form wäre SO_2 . Aus der auf den Idealzustand umgerechneten Gasdichte ergibt sich das Molekulargewicht zu 64, so daß für Schwefel 32 übrig bleibt. Man hat unter den zahlreichen Verbindungen des Schwefels keine einzige gefunden, die weniger als 32 (genauer 32,07) g im Mol enthält. Mit diesem Atomgewicht paßt der Schwefel in das periodische System zwischen den Phosphor (P = 31,04) und das Chlor (Cl = 35,46). Das stabilste Oxyd des Phosphors ist P_2O_5 , das des Schwefels SO_3 , so daß der Phosphor dem Sauerstoff gegenüber fünf-, der Schwefel sechswertig ist. In der stabilsten Sauerstoffsäure (Überchlorsäure, HClO_4), ist das Chlor siebenwertig, so daß die Reihenfolge der Elemente nach dem Atomgewicht und der Wertigkeit dem Sauerstoff gegenüber hier die gleiche ist. Vor dem Phosphor steht das vierwertige Silicium (Si = 28,06), vor diesem das dreiwertige Aluminium (Al = 27,96), davor das zweiwertige Magnesium (Mg = 24,32), davor das einwertige Natrium (Na = 23,00), dem Natrium geht ein Edelgas, das also die Wertigkeit Null hat, vorher. Die Verhältnisse im periodischen System (vgl. S. 70) sind in dieser Reihe besonders einfach und durchsichtig.

SO_2 ist ein leicht kondensierbares Gas, der Siedepunkt („Kp.₇₆₀“) ist -8° , dementsprechend zeigt das Gas starke Abweichungen von den idealen Gasgesetzen. Das flüssige SO_2 wird als Lösungsmittel für organische Stoffe¹⁾ und in der Kälteindustrie benutzt. Das Gas ist in Wasser löslich und bildet analog dem CO_2 eine schwache Säure H_2SO_3 , die schweflige Säure, so daß das Schwefeldioxyd auch „Schwefligsäureanhydrid“ heißt. Die Säure bildet zwei Arten von Salzen: saure Salze wie NaHSO_3 = „Natriumbisulfit“ und ganz abgesättigte wie Na_2SO_3 = „Natriumsulfit“. Aus einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit kann man leicht mit Säuren im Laboratorium SO_2 in konstantem Strom entwickeln:



in der Technik verwendet man flüssiges SO_2 , das wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Chlor und Ammoniak in Stahlflaschen in Handel kommt.

¹⁾ Es löst z. B. aus Steinkohle ein dem Urteer analoges, salbenähnliches Gemisch von Kohlenwasserstoffen heraus; auch zum Reinigen von Rohpetroleum wird es verwandt.

1 g-Atom Schwefel gibt beim Verbrennen zu gasförmigem SO_2 71 kcal, die Schwefelflamme ist also sehr heiß, und brennender Schwefel kann schwere Brandwunden erzeugen.

Die chemischen Eigenschaften des SO_2 leiten sich alle davon her, daß es (wie CO) keine vollkommen abgesättigte Verbindung ist. SO_2 kann leicht anderen Körpern Sauerstoff entziehen, d. h. es ist ein Reduktionsmittel, das nicht, wie Oxydationsmittel aus Jodkali Jod frei macht, sondern umgekehrt das elementare Jod dazu bringt, Verbindungen einzugehen; braune Jodlösung oder blaue Jodstärke wird entfärbt; z. B.: $2\text{J} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$. Der vierwertige Schwefel geht dabei in den sechswertigen über, denn der Schwefelsäure, H_2SO_4 , entspricht das Anhydrid SO_3 . Oxydationsmittel wie Braunstein, MnO_2 , Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, rauchende Salpetersäure oxydieren SO_2 glatt zu Schwefelsäure¹⁾.

Mit der Ungesättigtheit des SO_2 hängt auch die andere Eigenschaft zusammen: die Neigung, Additionsverbindungen zu geben. Davon macht man im Hause und in der Technik Gebrauch: die Additionsverbindungen mit Pflanzenfarbstoffen sind löslich und ungefärbt. Eine Blume wird durch SO_2 gebleicht, ein Obst- oder Rotweinfleck verschwindet beim „Schwefeln“. Man muß aber die lösliche, farblose Verbindung auswaschen, sonst kann das SO_2 abdunsten und die gefärbte Verbindung, der Fleck, tritt wieder auf. In der Industrie bleicht man das Stroh für Hüte und andere Geflechte im großen mit SO_2 . Holz enthält außer Cellulose andere Verbindungen, wie Lignin, das namentlich in den strukturlosen harten Stellen des Holzes (Nußschalen u. dgl.) reichlich vorhanden ist. Das Lignin geht mit SO_2 ebenfalls lösliche Verbindungen ein. Wird also Holz mit Natrium- oder Kaliumbisulfatlauge behandelt, so löst sich das Lignin langsam, und reine, zur Papier- und Wattenfabrikation geeignete Cellulose bleibt ungelöst zurück. Daß SO_2 nicht nur als Bleichmittel, sondern auch als Desinfektionsmittel benutzt wird, ist schon erwähnt. Bakterien und Hefepilze werden durch SO_2 abgetötet [Schwefeln der Weinfässer und Einmachegläser, Desinfizieren von Krankenzimmern]²⁾.

Für alle Pflanzen ist SO_2 schädlich, darum darf das beim Ab rösten der Kiese, Glanze und Blenden entstehende Röstgas, das mehrere Prozente SO_2 enthält, nicht durch die Esse ins Freie entweichen, sondern muß aufgefangen oder zu Schwefelsäure verarbeitet werden. „Rösten“ heißt bei Luftzutritt erhitzen, wobei sich SO_2 und die Metalloxyde

¹⁾ Schwefelsäure gibt mit Bariumsalzlösungen sofort einen charakteristischen weißen Niederschlag von Bariumsulfat, schweflige Säure bei Gegenwart von starken Säuren nicht. Versetzt man eine Lösung von schwefliger Säure mit Bariumsalz, so fällt nichts aus, beim Stehen an der Luft trübt sich die Lösung langsam, bei Zusatz von H_2O_2 , starker HNO_3 od. dgl. sofort.

²⁾ Schon im Altertum bekannt: Odysseus desinfiziert nach dem Freiermord den Saal seines Palastes, indem er Schwefel abbrennt, der dem Apollo (dessen Pfeile die ansteckenden Krankheiten bringen) heilig ist.

bilden. Die Röstöfen sind verschieden konstruiert, je nachdem, ob zum Abrösten Erhitzen notwendig ist (z. B. bei Zinkblende) oder ob der Prozeß, einmal eingeleitet, von selbst, also unter starker Wärmeentwicklung, weitergeht (z. B. bei Bleiglanz, vor allem bei Schwefelkies), ferner, ob stückiges oder pulveriges Röstgut vorliegt. Man hat Öfen, die dauernd von oben beschickt werden, wobei das Röstgut herabfällt, und das abgeröstete Oxyd unten ausgetragen wird; die modernsten Öfen sind solche mit mechanischer Durcharbeitung. Ein solcher Ofen besteht aus mehreren Etagen, auf jeder Etage befinden sich von außen in Drehung versetzte „Krähler“, die das Erz umwenden und durch Schrägstellung der Zacken zu dem Loch weiterbefördern, durch das es auf den nächsten Teller fällt (vgl. die schematische Fig. 23, S. 117). Ist starke Heizung erforderlich, wie bei Zinkblende, so trennt man Röstraum und Feuerung. Denn die viele Kohle benötigt zum Brennen sehr viel Luft und das abziehende Gas würde mit so viel Stickstoff verdünnt werden, daß man es nur schwer zu Schwefelsäure verarbeiten kann. Man röstet in drei, wieder mit Krählern versehenen Muffeln, die von außen beheizt werden. Alle modernen Ofenarten sind geschlossen, da Öffnen der Türen, wie man es früher zum Füllen und Fortschaufeln tun mußte, SO_2 entweichen läßt, was die Arbeiter gefährdet und außerdem zu Verlusten führt.

Schwefelsäure.

Das Röstgas wird in Flugstaubkammern möglichst weitgehend von Staub befreit. Dieser Staub besteht teils aus mitgerissenen Oxydteilchen, teils aus flüchtigen Verbindungen (Quecksilber, Selen, Arsenoxyd, auch etwas Sulfiden). Das so mechanisch gereinigte Röstgas, ein Gemisch von viel Stickstoff, überschüssiger Luft und meist ungefähr 7 Proz. SO_2 , kann nach zwei Methoden zu SO_3 bzw. H_2SO_4 oxydiert werden: entweder mit Hilfe von NO_2 als Sauerstoffüberträger (vgl. S. 60), Luft und Wasser in dem alten „Bleikammerverfahren“ oder direkt mit dem Luft-sauerstoff unter der Wirkung von Katalysatoren: „Kontaktverfahren“. Im ersten Falle erhält man mäßig konzentrierte Schwefelsäure, im zweiten das Schwefelsäureanhydrid, SO_3 , das man in Schwefelsäure auffängt, wobei man hochkonzentrierte oder mit SO_3 beladene, sogenannte rauchende Schwefelsäure gewinnt. Da für die meisten Zwecke, wie die Herstellung von Ammonsulfat (vgl. S. 54) oder von Superphosphat (vgl. S. 129) mäßig konzentrierte Schwefelsäure genügt, wird man dafür „Kammersäure“ verwenden. Die organischen Farbenfabriken hingegen benötigen hochkonzentrierte Säure, sie werden sich also ihre Säure nach dem moderneren und einfacheren Kontaktverfahren herstellen.

Schwefelsäure ist die billigste starke Säure, mit deren Hilfe die meisten anderen Säuren, voran HCl und HNO_3 , frei gemacht werden. Zur Herstellung von Kunstdünger, in der Farbstoffindustrie, zur Herstellung von Sprengstoffen werden Riesenmengen Schwefelsäure ver-

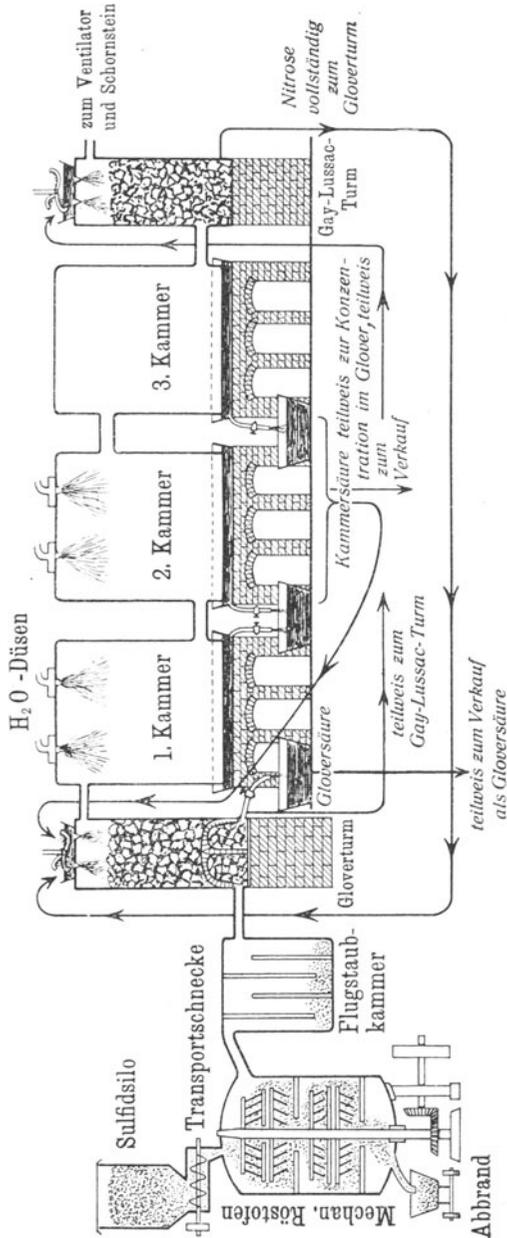
braucht, in der Metallurgie und Elektrotechnik (Füllung von Akkumulatoren), zum Reinigen von Ölen, zur Herstellung von Vitriolen und Alaunen¹⁾ ist Schwefelsäure unentbehrlich. War die Produktion Europas 1878 1 Million Tonnen (davon England 60, Deutschland 11 Proz.), so war sie 1913 etwa $6\frac{1}{2}$ mal so groß (Deutschland 1,75, England 1,5, Frankreich 1,0 Million Tonnen). Die Vereinigten Staaten, die schon 1913 fast so viel wie Deutschland und Frankreich zusammen produzierten, haben ihre Produktion im Kriege wegen der enormen Sprengstoff-fabrikation mehr als verdoppelt.

Die Entwicklung der Schwefelsäureindustrie, die jetzt benutzte Apparatur bietet so viel Interesse, daß diese älteste chemische Groß-industrie in folgenden etwas ausführlicher behandelt werden wird.

Die früheren Stadien der Schwefelsäurefabrikation lassen sich noch aus den alten Bezeichnungen für konzentrierte oder rauchende Schwefelsäure ablesen: „Vitriolöl“, „Nordhäuser Vitriolöl“, „englische Schwefelsäure“. Man röstete Aluminiumsulfat oder Eisenvitriol enthaltende Schiefer oder erhitzte die aus solchen Schiefen ausgelaugten Sulfate und gewann dabei (unter erheblichen Verlusten) das Anhydrid der Schwefelsäure, SO_3 , das man in Wasser auffing. Später oxydierte man in England Schwefel mit Hilfe von Salpeter, wobei man anfangs Glasgefäße verwandte; an die Stelle des Salpeters trat bald Salpetersäure + Luft, an die Stelle der Glasgefäße traten immer größer gestaltete Bleigefäße. Gay-Lussacs Entdeckung erlaubte nach 1830 die teuren nitrosen Gase wieder zu gewinnen und in den Betrieb zurückzuführen, schließlich wurde die Ausbeute durch die Einfügung des Gloverturms nach 1860 wesentlich verbessert, wodurch namentlich die Bleikammern sehr entlastet wurden. Die Überspannung des damaligen Schwefelmonopols durch das Königreich beider Sizilien ließ etwa zur gleichen Zeit an die Stelle des verbrannten elementaren Schwefels immer mehr die Röstgase aus Schwefelkies und schließlich diejenigen aus Kupfer-, Blei- und Zinkhütten treten. So war durch intensive Arbeit seitens Praktiker und Gelehrter ein ziemlich konstanter Typ von Schwefelsäurefabriken entstanden, bis das prinzipiell einfachere „Kontaktverfahren“ durch seine gesunde Konkurrenz auf das „Kammervverfahren“ stimulierend einwirkte: man erhöhte (trotz besserer Kühlung auf Kosten der Lebensdauer der Bleiwände) die tägliche Ausbeute pro Kubikmeter Kammerraum, ließ mehr von der teuren Salpetersäure im Betriebe zirkulieren, vermehrte die Anzahl der Türme gegenüber den Kammern; neuerdings sucht man nur mit Türmen auszukommen oder noch kleinere Einheiten anzuwenden, in denen Röstgas und viel Salpetersäure intensiv durchgemischt werden: kurz, die eine zeitlang stagnierende Schwefelsäureindustrie zeigt gerade jetzt Ansätze zu ganz neuer Entwicklung,

¹⁾ Vitriole heißen die Sulfate der zweiwertigen Metalle wie Zink, Eisen, Kupfer, Alaune die Doppelsalze aus Sulfaten von Kalium (bzw. Ammonium) und dreiwertigen Metallen (Aluminium, Chrom, Eisen).

doch ist alles noch so im Fluß, daß wir uns hier mit dem alten Typ begnügen müssen.

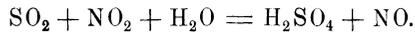


Schwefelsäurefabrik.

Die typische Anordnung ist folgende: Röstofen, Flugstaubkammer, 1 Gloverturm, meist 3 Bleikammern, 2 bis 3 Gay-Lussactürme (vgl. die

ganz schematische Fig. 23). Das System ist in der Praxis nicht kettenförmig hintereinander aufgestellt, sondern so, daß alle Türme nebeneinander stehen und gemeinsam bedient und beaufsichtigt werden können. Das hat den weiteren Vorteil, daß der zwischen beiden Turmartarten notwendige Flüssigkeitsaustausch erleichtert und verbilligt wird.

Das vom Flugstaub möglichst befreite Röstgas + Luft (meist gegen 7 Proz. SO₂ und 10 Proz. Sauerstoff enthaltend), tritt 200 bis 300° warm unten in den Gloverturn ein, dessen unterster Teil leicht auswechselbare Beschickung enthält und als Naßfilter für das bisher nur trocken gereinigte Gas dient. Dem Gase strömt von oben ein Gemisch von „Kammersäure“ und „Nitrose“ (s. unten) entgegen, das, auf die Plattform des Turmes gepumpt, durch Drehkreuze und andere Vorrichtungen gleichmäßig über die Tropfstellen verteilt wird und im Turme über praktisch geformte Schamottefüllsteine mit möglichst großer Oberfläche hinunterrieselt. Oben wird auch stets etwas Salpetersäure zugegeben, um die kleinen unvermeidlichen Verluste zu decken. Das heiße Röstgas konzentriert die entgegenrieselnde Säure und reduziert das in der Nitrose gelöste NO₂ unter Schwefelsäurebildung:



Der Gloverturn erfüllt also viele und wichtige Aufgaben und ist ein wirksamer Schwefelsäurefabrikant, namentlich wenn man die Produktion pro Volumeinheit im Glover mit der in den Kammern vergleicht. Es ist demnach an sich ein gesunder Gedanke, die ganze Apparatur ausschließlich aus Türmen zusammenzubauen, in denen eine viel intensivere Durchmischung der reagierenden Gase und Flüssigkeiten stattfindet als in den weiten Räumen der Kammern, doch müssen große Flüssigkeitsmengen hin und her gepumpt werden, was den Betrieb verteuert. Die Ausnutzung der Wärme und der Reaktionsfähigkeit der Stoffe ist bei dem „Gegenstrom“, der im Glover herrscht, ausgezeichnet. Das reaktionsfähigste Gas, d. h. das eben eintretende, an SO₂ reichste, kommt mit fast nitrosefreier Säure in Berührung und nimmt ihr das letzte NO₂, die frische Nitrose hingegen, die am reaktionsfähigsten ist, trifft im Oberteil des Turmes mit Röstgas zusammen, das nur noch relativ wenig SO₂ enthält.

Das im Turm nicht oxydierte SO₂, der bei der Konzentration der Säure im Glover entwickelte Wasserdampf, das entstandene Stickoxyd treten in die erste Bleikammer ein. Starke, säurefeste Ventilatoren bewegen die Gase, Druckpumpen die Flüssigkeiten durch das ganze System. Nächst dem Gloverturn wird in der ersten Kammer die meiste Schwefelsäure gebildet.

Die Kammern sind Gerüste aus geteertem Eisen oder hartem, säurefestem Holz (pitch pine), an denen mit Bleistreifen und einer Wasserstoffflamme verlötete Bleiplatten von 2 bis 3 mm Dicke kunstvoll aufgehängt sind: einerseits darf nur Blei mit den sauren Gasen und Flüssigkeiten in Berührung kommen, andererseits ist Blei schwer und

weich und hat daher nur eine geringe Dehnungsfestigkeit. Die Kammern von zusammen rund 5000 cbm Inhalt sind im Grunde Bleiglocken, die frei über tellerförmigen Schalen aus Blei hängen; in diesen Schalen sammelt sich die von den Wänden der Glocken herabrieselnde Schwefelsäure und bildet den Abschluß. Die Säure wird abgezogen und teils direkt verwendet, teils auf den Glover gepumpt. Oben spritzt man in die Kammern durch gläserne Druckdüsen feinst verteiltes Wasser ein.

In der ersten und zweiten Kammer tritt das NO mit dem überschüssigen Luftsauerstoff wieder zu NO₂ zusammen, das dann weiteres SO₂ oxydiert. Türme und Kammern stehen durch kurze, weite Bleiröhren miteinander in Verbindung. Die letzte Kammer ist im Grunde nur Kühl- und Klärreservoir für die Gase, aus denen sich die letzten Schwefelsäurenebel absetzen, so daß höchstens 25° warmes, klares Gas in den ersten Gay-Lussac tritt. Die Gase sollen kaum mehr SO₂, dagegen noch mehrere Prozente Sauerstoff enthalten. In den Gay-Lussacs rieselt den NO₂ und N₂O₃ enthaltenden Gasen (heraufgepumpte) Gloversäure entgegen, die die Gase fast verlustfrei aufnimmt und zu „Nitrose“ löst, die, auf den Glover gepumpt, von neuem in den Betrieb eintritt. Um möglichst ohne Verlust von Stickoxyden zu arbeiten, schaltet man zwei bis drei Gay-Lussacs hintereinander: die dadurch vermehrte Pumparbeit macht sich bezahlt. Die Schaltung sieht man in Fig. 23, in der alles vereinfacht und schematisiert ist.

Die Temperatur und die Konzentration muß man derart innehalten, daß das Blei möglichst geschont wird, das Fertigprodukt Kammersäure möglichst wenig Stickoxyde auflöst und die Reaktion möglichst flott geht. Man rechnet für die erste Kammer 80 bis 90°, für die letzte höchstens 30°. Die Bleiwände überziehen sich mit unlöslichem Bleisulfat, von dem aber immer etwas mechanisch in die Kammersäure hineingewaschen wird. Die Glovertürme füllte man früher mit billigem Koks, ist aber davon abgekommen, weil dieser von den heißen Gasen angegriffen wird und zu viel Asche an die Säure abgibt, hingegen kann man im Gay-Lussac Koksfüllung verwenden. Pro Kubikmeter Kammerraum stellt man im gewöhnlichen modernen Betriebe pro Tag bis 8 kg Kammersäure, mit stark gekühlten und besonders

	H ₂ SO ₄ Proz.	Grade Bé	Spez. Gew.
Gloversäure	78	60	1,71
Kammersäure	70	55	1,61
Erste Kammer	62,5	50	1,53
Dritte „			

geformten Kammern und mehr umlaufender Salpetersäure aber ist man bis auf das Doppelte und höher gekommen. Nach altem, aber durchaus ungerechtfertigtem Gebrauch rechnet und handelt man die Schwefelsäuren nicht nach Gehalt oder spezifischem Gewicht, sondern nach den gänzlich antiquierten Baumégraden: reines Wasser hat 0° Bé, eine

10 proz. NaCl-Lösung 10° Bé, dazwischen wird intrapoliert, darüber hinaus beliebig extrapoliert, auch für Dichten unter 1,000 hat man eine besondere Bé-Skala, von denen aber immer verschiedene nebeneinander herlaufen; doch rechnet die Technik fast nur nach dieser obsoleten und gänzlich unpraktischen Bezeichnungsart.

Für viele Zwecke, z. B. die Bildung von festem Ammonsulfat aus Ammoniakgas und Schwefelsäure¹⁾ oder dem Aufschluß von Calciumphosphat zu Superphosphat, also für die Kunstdüngerindustrie, reicht die Kammersäure aus, für andere Zwecke konzentriert man die Kammer-, eventuell auch die Gloversäure, doch hat das nicht mehr die Wichtigkeit wie früher, seit das Kontaktverfahren direkt beliebig konzentrierte Säure liefert.

Man dampft in Bleipfannen ein, doch kommt man dabei nicht über die Konzentration der Gloversäure, sonst geht zu viel Blei in Lösung; für stärkeres Eindampfen benutzte man früher Platinkessel, die aber nach dem Kriege von den Fabriken abmontiert sind, soweit nicht internationale Platindiebe zuvorgekommen waren. Man hat jetzt in amorphem Quarz (Quarzglas, s. S. 133) und siliciumreichem „Neutralseisen“ oder „Si-Guß“ ein billigeres, auch gegen Säure von hoher Konzentration widerstandsfähiges Material. Offene Schalen aus solchem Material werden kaskadenförmig über einer Feuerung angeordnet: oben fließt die zu konzentrierende Säure zu, aus der untersten Schale die bis auf 66° Bé (etwa 96 Proz. H₂SO₄ entsprechend) konzentrierte Säure ab. Ein für die Säureindustrie sehr geeignetes Material ist ferner die sogenannte Volviclava, eine fast porenfreie Lava aus der Auvergne (Puy de Dôme), die geschnitten und geschliffen säurefeste Türme und kompliziertere Apparate zu errichten erlaubt. Allmählich wird aber die teure Lava durch Quarzglas ersetzt werden können, das wir wie Eisen zu gießen, zu walzen und zu formen gelernt haben.

Will man ganz reine oder ganz konzentrierte Säure haben, so verwendet man besser Kontaktsäure.

Cl. Winkler hatte gefunden, daß man das im Verhältnis $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ zusammengesetzte, bei der Dissoziation des SO₃ in hohen Temperaturen entstehende Gasgemisch, das bei der altmodischen Vitriolölherstellung abfiel, leicht zu SO₃ vereinigen kann, wenn man es bei etwa 400° über platinieren Asbest als Katalysator leitet²⁾. Ein solches „stöchiometrisches“, d. h. glattauf reagierendes Gemisch nimmt nun

¹⁾ Gasförmiges Ammoniak löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung, Ammoniaklösung entwickelt bei der Neutralisation mit Schwefelsäure eine große Wärmemenge; durch die frei werdende Wärme wird die verhältnismäßig verdünnte Kammersäure genügend konzentriert, um festes (NH₄)₂SO₄ abzuscheiden.

²⁾ Leicht mit einem schwer schmelzbaren Glasrohr mit Platinasbestpfropf zu zeigen: Beim Durchleiten von SO₂ + O₂ entstehen, wenn man erwärmt, sofort weiße, beißende Nebel von SO₃.

nach dem Massenwirkungsgesetz absolut keine Sonderstellung ein, im Gegenteil folgt aus der Gleichung $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$:

$$\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \text{const.},$$

daß die SO_3 -Ausbeute auch mit der Sauerstoffkonzentration steigt. Genaue Messungen, namentlich von Bodenstein und Schülern, haben später das Gleichgewicht für alle höheren Temperaturen klargestellt und in vollkommener Übereinstimmung mit der Formel $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 + 45 \text{ kcal}$ gefunden.

Röstgas Vol.-Proz.			Proz. SO_3 -Ausbeute bei					
N_2	SO_2	O_2	400°	500°	600°	700°	800°	900°
84,85	10,10	5,05	96,2	83,2	59,1	31,9	15,0	7,0
83,00	7,00	10,00	99,3	93,4	73,3	42,5	20,5	9,8
81,40	4,00	14,60	99,4	94,9	78,3	48,1	24,2	11,7
80,00	2,00	18,00	99,5	95,6	80,5	51,3	26,3	12,9

Daß Druckerhöhung, dem Le Chatelierschen Satz entsprechend, die Ausbeute etwas erhöht, hat man zwar bestätigt gefunden, macht davon aber technisch keinen Gebrauch. Hingegen ist die Temperatur von ausschlaggebender Bedeutung. Gelingt es, einen Katalysator zu finden, der wenig über 400° wirksam ist, so ist beste, fast quantitative Ausbeute gesichert, aber der Reaktionsraum muß z. B. durch die kalt eintretenden Gase genügend gekühlt werden, da sonst wieder Dissoziation des SO_3 eintritt.

R. Knietzsch hat das Verfahren in der Badischen Anilin- und Sodafabrik vollständig ausgearbeitet; in diesem Falle ist die Theorie — anders als bei der NO - und NH_3 -Synthese — von der Technik vor die vollendete Tatsache gestellt und hat hinterher nur kleine Verbesserungen anregen können.

Guter Platinasbest (vgl. S. 42) erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit von SO_2 und Sauerstoff so, daß schon bei 400 bis 450° gearbeitet werden kann, meist aber schaltet man zwei Kontaktapparate hintereinander, verbindet die Gase im ersten nicht ganz vollständig, aber schnell bei etwas höherer Temperatur, kühlt die Gase oder absorbiert das SO_3 und macht die Umsetzung des Restes in einer zweiten kleineren Apparatur bei tieferer Temperatur vollständig. Auch hat man vorgeschlagen, in der ersten Apparatur einen billigen, dafür aber erst bei höherer Temperatur „anpackenden“ Katalysator zu verwenden (z. B. abgerösteten Schwefelkies = Kiesabbrand, der den Vorteil bietet, daß die Gase die den Platinkontakt schädigenden, „vergiftenden“ Stoffe, wie namentlich arsenige Säure, durch Filtration verlieren).

Namentlich von Schwefelsäure wird das entstehende SO_3 -Gas gut absorbiert, gibt konzentrierte und bei SO_3 -Überschuß rauchende Schwefelsäure, die zum Lösen von Benzol, Naphthalin, Anthracen und anderen

Kohlenwasserstoffverbindungen des Steinkohlenteers für die Farbenindustrie unentbehrlich ist.

Das elegante Kontaktverfahren hat das Bleikammerv Verfahren nicht verdrängt, es liefert noch nicht ein Fünftel aller Schwefelsäure. Herstellung von Schwefelsäure aus Gips siehe bei Calcium S. 230.

Konzentrierte Schwefelsäure ist eine ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,84, die nicht unzersetzt destilliert, sondern beim Siedepunkt (338°) etwas in H_2O und SO_3 zerfällt, so daß eine 98,5 proz. Säure übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser entwickelt sie viel Wärme (18 kcal pro Mol H_2SO_4); daher ist beim Verdünnen größte Vorsicht am Platze, man darf nie Wasser zur Säure gießen, nur Säure in dünnem Strahl unter guter Rührung zum Wasser. Konzentrierte Säure zieht begierig Wasser an und entzieht organischen Stoffen unter Zersetzung Wasser. Mischt man konzentrierte Rohrzuckerlösung ($C_{12}H_{22}O_{11}$) und konzentrierte Schwefelsäure, so bräunt sich das Gemisch, unter Aufwallen und Entwicklung von Wasserdampf verkohlt der Zucker. Ebenso wird Cellulose (Zeitungspapier), die die Zusammensetzung $(CH_2O)_x$ hat, Wasser entzogen: das Papier verkohlt. Konzentrierte Schwefelsäure ist stets mit größter Vorsicht anzuwenden. Verdünntere Schwefelsäure verändert das Papier in anderer Weise: die Oberfläche wird schlüpfrig, und nach dem Auswaschen ist das Papier pergamentartig.

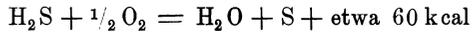
Schwefelwasserstoff.

Schon bei dem Schulversuch: Bildung von Eisensulfid aus Eisen und Schwefel, hatten wir als Beweis für die Entstehung eines neuen Stoffes den Umsatz eines Sulfids mit einer starken Säure benutzt: die Säure verbindet sich mit dem Metall und es entsteht das charakteristisch und widerlich „nach faulen Eiern riechende“ Gas Schwefelwasserstoff, von dem man wissenschaftlicher sagen sollte, daß Fäulnis von Eiweiß (z. B. Hühnereiweiß, Tangmassen) sich durch die Bildung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff merkbar macht.

Seine Formel ist, wie die Volumenverhältnisse beim Zersetzen und seine Gasdichte ergeben, H_2S , so daß die Bildungsformel lautet: $FeS + 2 HCl = FeCl_2 + H_2S$. Die Formel H_2S (Molekulargewicht 34) ist der des Wassers (H_2O ; Molekulargewicht 18) analog; auffallend ist, daß der Stoff mit dem höheren Molekulargewicht H_2S gasförmig, der mit dem niederen H_2O flüssig ist, während man das Gegenteil erwarten sollte (z. B. $C_2H_2 = 26 =$ Acetylen ist ein Gas, Benzol $= C_6H_6 = 78$ ist flüssig). Tatsächlich aber ist die Formel des flüssigen Wassers, wie aus seinem durchweg abnormen Verhalten (vgl S. 31, 32) folgt, nicht H_2O , sondern $(H_2O)_x$. („Assoziation“ oder „Polymerisation“).

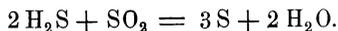
Während sich Wasser aus den Elementen unter starker Wärmeentwicklung bildet, ist H_2S eine nur schwach exotherme Verbindung: erwärmt man ein mit Schwefelwasserstoff gefülltes Glasrohr schwach, so bemerkt man bereits die Zersetzung in die Elemente, und die Lösung

von Schwefelwasserstoff in Wasser wird schon durch den mitgelösten Luftsauerstoff nach der Formel



zersetzt. Bei genügender Sauerstoffzufuhr gibt angezündeter Schwefelwasserstoff $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, aber ein Abschrecken der Flamme, z. B. durch kaltes Wasser, läßt nur S und H_2O entstehen. Schwefelwasserstoff kann sich bei starker Reduktion von Schwefelsäure bilden, manche Bakterienarten vermögen gelöste Sulfate, z. B. Gips bis zum Sulfid hinunter zu reduzieren, aus den gelösten Sulfiden macht dann die beim Atmen der Pflanzen und Wassertiere entstehende Kohlensäure Schwefelwasserstoff frei („Schwefelquellen“). Schwefelwasserstoff ist ein starkes Blutgift; der Chemiker kommt nicht ohne seine Anwendung aus, da es ein bequemes Mittel ist, Schwermetalle von Leichtmetallen zu trennen: erstere geben in Lösung mit der schwachen Säure H_2S Niederschläge, die meist deutlich gefärbt sind, auf Leichtmetalle wirkt H_2S nicht in gleicher Weise ein. Man leite Schwefelwasserstoff, den man in einem Kippschen Apparat aus Schwefeleisen und Salzsäure entwickelt, in drei hintereinander geschaltete Waschflaschen, die Lösungen eines Bleisalzes, eines mit etwas Ammoniak versetzten Zinksalzes und eines Antimonsalzes enthalten! Dem im ersten Glas entstehenden Niederschlag entspricht der in der Natur als wichtigstes Bleierz vorkommende Bleiglanz, dem zweiten die Zinkblende. Sehr unangenehm ist, daß der Schwefelwasserstoff auch mit metallischem Kupfer und Silber tiefschwarze Verbindungen gibt: silberne Gegenstände laufen im täglichen Gebrauch leicht bräunlich an, weil in menschlichen Sekreten kleine H_2S -Mengen auftreten, das gleiche gilt von Papier, dessen glänzende Weiße von einem Bleiweißüberzug herrührt (Vergilben von alten Kupferstichen; Gegenmittel: Behandeln mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung, wobei das schwarze PbS zu weißem PbSO_4 oxydiert wird).

Geologisch und gelegentlich technisch wichtig, eindrucksvoll und ästhetisch befriedigend, weil zwei schlecht riechende Gase sich gegenseitig umbringen, ist folgende an die Anwesenheit von etwas Feuchtigkeit gebundene Reaktion:



Auf diese Weise sind sicher manche Schwefellager entstanden. Stülpt man einen großen Zylinder mit Schwefelwasserstoff und einen kleinen mit Schwefeldioxyd übereinander, so bildet sich bei Gegenwart von Wasser sofort mit immer größerer Geschwindigkeit fester Schwefel. Ganz trockene Gase reagieren, was die Regel zu sein scheint, nicht miteinander.

Andere Verbindungen des Schwefels.

Aus H, S und O bauen sich zahlreiche Verbindungen auf, die aber neben H_2S , SO_2 , SO_3 , H_2SO_3 und H_2SO_4 verhältnismäßig unwichtig sind.

Zu verschiedenen Zwecken benutzt man das Natriumsalz einer im freien Zustand nicht existenzfähigen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, also einer Schwefel-

säure, in der ein O-Atom durch ein S-Atom ersetzt ist; man nennt sie nach der griechischen Bezeichnung für Schwefel ($\theta\epsilon\iota\omicron\nu$ = theion) Thioschwefelsäure.

Kocht man die Lösung von Natriumsulfit, Na_2SO_3 , mit Schwefel, so erhält man Natriumthiosulfat, das kristallisiert die Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ hat (d. h. es enthält 5 Mole Krystallwasser), als leicht lösliches, schön kristallisiertes Salz.

Es setzt sich leicht mit den freien Halogenen Chlor, Brom, Jod um, man benutzt es also, um nach der Bleiche mit Chlor, Eau de Javelle oder Chlorkalk die letzten Reste Chlor oder HOCl zu entfernen und dadurch die Faser vor Zerstörung zu retten („Antichlor“); man nannte das „fixieren“. Als Niépce de St. Victor seine ersten Silberchloridphotographien hergestellt hatte, fand er zunächst kein Mittel, das vom Licht nicht zersetzte Silberchlorid zu entfernen und die Bilder haltbar zu machen. Er fragte einen Freund, der eine chemische Bleicherei besaß, womit man die Bilder wohl „fixieren“ könne, worauf ihm jener prompt Thiosulfat riet, damit fixierte er immer. Zufällig löst nun $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ das unveränderte Silberchlorid leicht auf, während es den bei der Entwicklung veränderten Stellen der Platten nichts anhat; Thiosulfat ist also zufällig auch in der Photographie das beste „Fixierungsmittel“, mit dem aber reinlich umgegangen werden muß, da jedes aus der Lösung auskristallisierte und verwehte Stäubchen auch aus der nicht entwickelten Platte das Silbersalz löst, so daß zur Entwicklung nichts nachbleibt!

Aus Kohlenstoff und Schwefeldampf bildet sich bei Rotglut fast ohne Wärmetönung die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, aber sehr flüchtige, stark lichtbrechende Verbindung Schwefelkohlenstoff, CS_2 , die schon bei 46° siedet. Als Lösungsmittel (s. Schwefel, Phosphor) für anorganische und organische Stoffe (Harze, Fette, Kautschuk) wird es in der Technik viel benutzt, doch ist seiner Feuergefährlichkeit wegen höchste Vorsicht am Platze. Ein Mol (= 78 g) benötigt zwar etwa 350 Liter Luft zur vollständigen Verbrennung, doch ist CS_2 auch in Mischung mit unzureichenden Luftmengen explosibel, vor allem ist der Entflammungspunkt sehr tief und die Verbrennungswärme mit 265 kcal pro Mol sehr hoch. Die Flamme leuchtet nicht sehr stark, blendet aber sehr, weil sie viel ultraviolette Strahlen enthält.

Entsprechend dem analogen CO_2 gibt CS_2 mit Natriumhydroxyd oder Sulfiden Salze von schwachen Säuren wie Na_2CS_3 und $\text{Na}_2\text{CS}_2\text{O}$, analog der Soda, Na_2CO_3 . Ein Derivat eines solchen Salzes findet technisch Verwendung: man tränkt gebleichte und fein verteilte Cellulose (z. B. Watte) mit konzentrierter Natronlauge und läßt nach einiger Zeit CS_2 -Dämpfe darauf einwirken; es entsteht die zähflüssige Lösung der Celluloseverbindung eines NaCS_2O -Salzes, das in verdünnter Säure wieder feste Cellulose gibt. Die „Viskose“ wird mittels eines Überdruckes von 1 bis 2 Atm. durch brausenartige Öffnungen in eine fallende Lösung gepreßt und als Viskoseide oder Kunstseide versponnen.

Ein noch besseres Lösungsmittel für Schwefel als Schwefelkohlenstoff ist das Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , das durch Einleiten von Chlor in flüssigen Schwefel als zu Tränen reizendes Öl gewonnen wird und in der Kautschukindustrie beim Vulkanisieren Verwendung findet.

Selen.

Der Schwefel besitzt, wie das Chlor, zwei analoge Begleiter im periodischen System: das Selen (Se) und das Tellur (Te),

S = 32,07	Cl = 35,46
Se = 79,2	Br = 79,92
Te = 127,5 ¹⁾	J = 126,92

von denen nur das Selen in ganz kleinem Maße technisch verwandt wird.

Aus dem Flugstaub mancher Schwefelsäurefabriken und beim Elektrolisieren von Kupfer aus gewissen amerikanischen Fundorten gewinnt man Selen als graurote Krystalle, die analog dem Schwefel in verschiedenen Modifikationen vorkommen und (analog Chlor und Brom) ein weit stärkeres Farbvermögen haben als Schwefel. Entsprechend dem höheren Atomgewicht ist Selen in mehreren Modifikationen ein (nicht sehr guter) Leiter für Elektrizität. Da verschieden leitende Modifikationen vorhanden sind, deren gegenseitige Umwandlung durch Lichtzufuhr beeinflusst wird, ändert sich der Widerstand eines Selenpräparates bei Belichtung: das wird bei der Fernphotographie und zum Alarmieren, wenn Unbefugte mit Blendlaternen in Banksafes einsteigen, benutzt. — Feinverteiltes Selen ist schön rot, daher wird Selen z. B. als rote Porzellanfarbe verwendet.

F. Phosphor.

Der Phosphor kommt wegen seiner leichten Oxydierbarkeit in der Natur nur in Form von Verbindungen, nicht als freies Element vor, und zwar als Mineral ausschließlich in Form von Salzen der Phosphorsäure, deren Anhydrid, P_2O_5 , wir bei einem unserer ersten Versuche (Verbrennung des Phosphors in Luft) als leicht löslichen weißen Stoff entstehen sahen. Daneben finden sich sehr komplizierte organische Phosphorverbindungen in jeder pflanzlichen und tierischen Zelle, namentlich im Zellkern („Nucleine“). Der Phosphor gehört also wie Schwefel zu den sogenannten „weiteren Organogenen“, während C, O, H, N die eigentlichen oder engeren Organogene genannt wurden. Das Gehirn ist besonders reich an solchen Phosphorverbindungen („Lecithinen“), so daß ein kraß materialistischer Forscher den Ausspruch tun konnte: „Ohne Phosphor kein Gedanke.“ Das Knochengüst jedes Wirbeltieres enthält als mineralische Substanz (Asche) phosphorsauren Kalk (neben etwas phosphorsauerm Magnesium), zum Teil in Komplexverbindung mit Flußspat, CaF_2 .

Eine solche Komplexverbindung, der leicht kristallisierende, ganz unlösliche Apatit, scheint das primäre Vorkommen des Phosphors in der mineralischen Welt zu sein, von der aus der Phosphor seinen Kreislauf antritt. Der Apatit verwittert langsam, die Pflanze nimmt etwas phosphorsauren Kalk (neben etwas Calciumfluorid) auf und bildet daraus komplizierte organische Verbindungen; so gelangt der Phosphor in den

¹⁾ Das sechswertige Tellur hat ein höheres Atomgewicht als das siebenwertige Jod; hier muß man die Elemente also ausnahmsweise gegen die Reihenfolge der Atomgewichte anordnen.

Körper der Pflanzenfresser und mit den Pflanzen und dem Fleisch und Knochenteilen von Pflanzenfressern in den Leib des „Allesfresser“ Mensch. Der Urin und die Fäzes von Mensch und Tier enthalten Phosphor, meist, aber nicht ausschließlich als Phosphat. Der Ackerboden verarmt an Phosphat, da durch die langsame Verwitterung des Apatits nicht so viel verwendbare, d. h. für die Pflanze lösliche Phosphate nachgeliefert werden, wie die Ernten entziehen; also müssen wir durch Zufuhr konzentrierter Phosphate in geeigneter Form für Aufrechterhaltung der Bilanz sorgen. Beim Phosphor ist der Kreislauf wie beim Stickstoff mit sehr viel Verlust verbunden, hier nicht durch Entschlüpfen aus den chemischen Fesseln, sondern nur durch Abwanderung in die Flüsse und ins Meer. Aus den mit den menschlichen und tierischen Dejekten ins Meer gelangenden Phosphaten bauen die Wirbeltiere des Meeres ihr Knochengüst, alle Lebewesen des Meeres ihre Nucleine und Lecithine auf. Diese Riesenmengen von Phosphorverbindungen aber gehen für das Festland so gut wie ganz verloren. Beim Phosphor haben wir nicht, wie beim Stickstoff, unendliche Reserven hinter der Hand, der Vorrat an greifbaren Phosphaten ist beschränkt, und wir täten gut, uns an sparsamste Ausnutzung aller phosphathaltigen Abfälle, namentlich der tierischen Knochen zu gewöhnen!

Die Dejekte von fischfressenden Vögeln enthalten wegen der Schwerverdaulichkeit der Gräten stets große Mengen von phosphat-saurem Kalk. Wo sich diese Dejekte in großen Mengen ansammeln, auf einsamen kleinen Inseln des Weltmeeres, an gewissen Stellen der Festlandküsten¹⁾, können aus dem „Guano“ durch Verwitterung der organischen Substanzen, unter denen komplizierte Stickstoffverbindungen eine große Rolle spielen (und durch Umsetzung des Korallenkalks mit den bei der Oxydation des Guanos entstehenden Säuren), sekundäre kleine Lager von Kalkphosphat bilden, die wir zur Herstellung von Phosphor und seinen Verbindungen, namentlich aber von Kunstdünger ausnutzen.

Wir müssen also genetisch und logisch drei Arten Vorkommen von Phosphorverbindungen unterscheiden: die primären, meist fein verteilten Phosphate der Gesteinskruste, deren Phosphorgehalt wir aber nur in einem einzigen Falle (s. unten) anreichern und ausnutzen können, die rezenten Phosphorverbindungen in den tierischen und pflanzlichen Lebewesen, und daraus entstandene sekundäre, fossile Phosphate, fast ausschließlich des Calciums („Phosphorit“).

Der elementare Phosphor wurde etwa 1670 zuerst dargestellt von einem Alchymisten, der aus Urin eine Ingredienz gewinnen wollte, um Silber in Gold zu verwandeln! Die bei der Veraschung des festen Harnrückstandes entstehende Kohle reduzierte beim Glühen das phosphorsaure Natrium des Harns zu Phosphor, der unter eindrucksvoller Lichterscheinung überdestillierte²⁾. Jetzt benutzt man zur tech-

¹⁾ Siehe Scheffels schönes Guanolied.

²⁾ Phosphor heißt Lichtträger ($\varphi\acute{\omega}\varsigma$ = phos = Licht, $\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ = phoros = Träger); abgekürzt P.

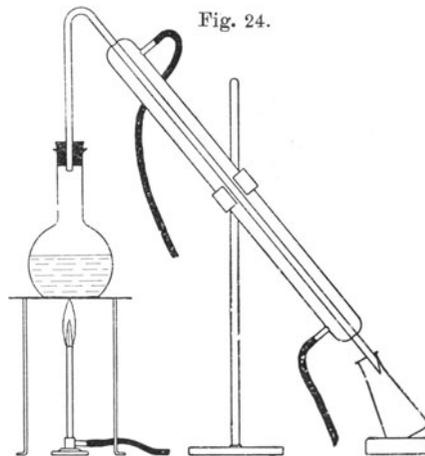
nischen Herstellung des Phosphors Knochen oder Phosphate, die man mit Sand (= Kieselsäure zum Freimachen der stärkeren, aber flüchtigeren Phosphorsäure) und Kohle (zur Reduktion der Phosphorsäure) in geschlossenen elektrischen Öfen erhitzt; der Phosphor wird abdestilliert und in Vorlagen unter Wasser aufgefangen.

Der Phosphor zeigt die Erscheinung der Allotropie in markanter Weise. Die beim Destillieren des Phosphors entstehende Form ist gelbweißlich, wachweich, durchscheinend, giftig, sehr reaktionsfähig und besitzt einen merklichen Dampfdruck. Die Dämpfe oxydieren sich an der Luft unter Lichterscheinung; der Schmelzpunkt ist 44° („gelber Phosphor“). Erhitzt man ihn länger (unter Luftabschluß!) oder belichtet ihn, am besten mit einer Lichtart, die viel chemisch wirksame kurzwellige, ultraviolette Strahlen enthält, so geht er langsam unter Wärmeentwicklung in eine andere Modifikation über, die energieärmer, also beständiger ist: es ist der „rote Phosphor“, der reaktions-träger, nicht giftig, nicht löslich, hart und spezifisch schwer ist und einen viel kleineren Dampfdruck hat als der gelbe. Der gelbe Phosphor scheint bei allen Temperaturen instabil zu sein, ein Umwandlungspunkt existiert nicht (Fig. 22, S. 112).

Beide Formen werden technisch verwendet, die gelbe, giftige, leicht brennbare ist ein Bestandteil der Brandbomben, die rote ein Bestandteil der Reibflächen unserer Streichholz-dosen. Wie leicht fein verteilter, gelber Phosphor Feuer fängt, zeigt folgender Ver-

such: man löst gelben Phosphor in Schwefelkohlenstoff, tränkt Fließpapier mit der Lösung und hängt den Papierstreifen auf; sobald das Lösungsmittel abgedunstet und die dünne Phosphorhaut dem Luftsauerstoff ausgesetzt ist, bemerkt man ein Aufwallen von Dampf und gleich darauf ein Auf-flammen. Gelber Phosphor ist giftig, aber zu Vergiftungsversuchen kaum geeignet, da er sich durch seinen Geruch zu leicht verrät und spielend leicht nachzuweisen ist. Man erwärmt zu dem Zweck das corpus delicti in einem Kolben mit absteigendem Kühler (Fig. 24) unter Wasser, mit den Wasserdämpfen gehen etwas Phosphordämpfe über, die in dem Kühler, indem bei Kondensieren des Wasserdampfes von unten immer Luft nachtritt, mit charakteristischem grünlichen Leuchten brennen.

Fast alle geologisch jungen Eisenerze, die vielfach aus Lösungen abgeschiedenen Brauneisenerze, enthalten phosphorsauren Kalk bei-



Nachweis von giftigem Phosphor
nach Mitscherlich.

gemischt, so die großen Minettelager Lothringens, die oolithischen Konkremente am nördlichen Harzrande und die geologisch jüngste Form, das sich noch jetzt bildende Raseneisenerz. Bis gegen 1880 waren diese Erze kaum oder gar nicht verwendbar, denn die Kohle des Hochofens reduziert nicht nur das Eisenoxyd zu metallischem Eisen, sondern auch das beigemischte Calciumphosphat: dessen Ca geht als Sulfid oder Silikat in die Schlacke, während der Phosphor fast restlos vom Eisen aufgenommen wird. Das im Roheisen enthaltene Eisenphosphid macht das Eisen sehr brüchig und war dem Eisen nach den bis 1875 bekannten Methoden nicht zu entziehen, so daß man aus jenem Brauneisenstein keinen Stahl herstellen konnte; das lothringische Erz erhielt darum den despektierlichen Diminutivnamen von la mine (das Erz) „minette“. Erst 1875 gab der englische Hüttentechniker P. G. Thomas an, wie man dem flüssigen Roheisen in einer mit einem basischen Futter ausgekleideten Birne mit Hilfe von eingeblasener Luft und aufgegebenem gebranntem Kalk den Phosphor entziehen und wegoxydieren kann. Das primär entstehende Phosphorpentoxyd, P_2O_5 , verbindet sich mit CaO zu demselben Calciumphosphat, das in unreduziertem Erz in feinsten Verteilung vorhanden war, das hier aber konzentriert vorliegt und fast verlustlos gewonnen wird. Das Phosphat wird vom Stahl abgegossen und gibt, mit etwas Kieselsäure versetzt und fein gemahlen, den guten und als Nebenprodukt verhältnismäßig billigen Phosphatdünger „Thomasmehl“. Mit dem Verlust des Eisenerzreviers nördlich von Metz (des Diedenhofener Beckens) haben wir also zugleich einen schmerzlichen Verlust an wertvollem Phosphat zu beklagen. Aus dem Eisenerz Lothringens (21 Mill. Tonnen) und Luxemburgs (etwa 7 Mill. Tonnen), das in den letzten Friedensjahren reichlich die Hälfte unserer Stahlproduktion lieferte, gewannen wir jährlich etwa 1 bis 1,5 Mill. Tonnen Thomasmehl mit rund 12 Proz. Phosphor! Vgl. S. 164.

Superphosphatherstellung.

An technisch verwertbaren Phosphoriten ist Deutschland leider sehr arm, die Vorkommen an der Lahn und im Lande Braunschweig sind wenig ergiebig, gelegentliche Funde von Koprolithen, zusammengeschwemmten und mineralisierten Exkrementen von fischfressenden Sauriern, die man „aufschloß“, d. h. löslich machte, schlagen nicht zu Buch, so daß wir auf Einfuhr angewiesen sind. Als Einfuhrgebiete kommen die Südstaaten von Nordamerika, Florida und Texas, und der Nordrand von Afrika, namentlich Algier, in Frage (der Floridaphosphorit ist reicher und besser als der nordafrikanische). Vor dem Kriege gewannen wir steigende Mengen von Phosphorit auf einigen unserer ozeanischen Inseln, namentlich auf Nauru, westnordwestlich von Neuguinea. Nauru fiel, als unsere Kolonien „wegen unserer moralischen Unfähigkeit, die Eingeborenen zu betreuen“, aufgeteilt wurden, an

Australien-Neuseeland, die zufällig schon vor dem Kriege von dort das Rohmaterial zur Superphosphatherstellung bezogen hatten!

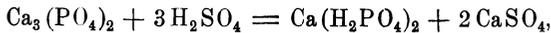
Phosphorsäure leitet sich von P_2O_5 , dem Phosphorpentoxyd ab. Aus diesem Säureanhydrid und Wasser kann man mehrere Säuren bilden: z. B. $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$, die also der Salpetersäure analog ist; doch ist die Reaktion komplizierter: $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$, d. h. es bildet sich eine dreibasische Säure, deren Natriumsalze die Zusammensetzung NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 und Na_3PO_4 haben. Wichtiger sind die Kalksalze, die sich von dem zweiwertigen Basenanhydrid CaO ableiten:

$Ca_3(PO_4)_2$, das unlösliche tertiäre Calciumphosphat, das im Phosphorit vorliegt, der indessen durch Gangart, meist Aluminium- und etwas Eisensilikate verunreinigt ist und außerdem fast immer etwas CaF_2 enthält.

$CaHPO_4$, das unlösliche sekundäre Calciumphosphat.

$Ca(H_2PO_4)_2$, das lösliche primäre Calciumphosphat.

In dieses führt man den fein gemahlene Phosphorit über, indem man ihn mit Kammersäure behandelt:



denn das unlösliche tertiäre Calciumphosphat kann von der Pflanze, deren Wurzelspitzen etwas Säure ausscheiden¹⁾, nur sehr langsam gelöst werden, während das Gemisch aus löslichem primärem Phosphat und Gips, der „Superphosphat“, der beim Aufschließen mit Schwefelsäure entsteht, von der Pflanze leicht aufgenommen wird, leichter als das Thomasmehl. Superphosphat wirkt also rascher auf das Wachstum der Pflanzen als das Thomasmehl. Doch bildet sich, wenn das Rohmaterial, der Phosphorit, Eisen und Aluminiumsalze enthält, beim Lagern und im Boden leicht unlösliches $FePO_4$ und $AlPO_4$, wodurch der Superphosphat in seiner Wirkung zurückgeht. Um das hintanzuhalten, gibt man beim Aufschließen einen kleinen Überschuß an Schwefelsäure zu. Beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen stets gewisse Mengen flüchtiger, giftiger Fluorverbindungen (aus dem beigemischten CaF_2), die man absaugt, auffängt und verwertet (s. beim Fluor, S. 137).

Auch mit Kalk und gewissen Kalium- und Natriumaluminiumsilikaten (Phonolith) schließt man die Phosphorite auf (durch Glühen bis zum Sintern in Drehöfen, vgl. Zement). Man erhält so den „Rhenania-

¹⁾ Legt man in einen Blumentopf mit Gartenerde eine geschliffene Marmorplatte und sät Bohnen oder Erbsen aus, so daß die Wurzeln zur Marmorplatte und auf ihr entlang wachsen, so sieht man nach einigen Wochen auf der Platte schwache Furchen, wo die Säure ausscheidenden Wurzelhauben der Keimlinge die Platte erreicht und auf ihr entlang gewachsen sind. — Man handelt die Phosphatdünger darum nicht nach wasserlöslicher, sondern „zitrone säurelöslicher“ Phosphorsäure, weil letzterer Wert der tatsächlichen Ausnutzbarkeit besser entspricht.

phosphat“, der drei nutzbare Stoffe: Phosphorsäure, Kalk und Kali enthält und im Gegensatz zum „übersauren“ Superphosphat den Boden nicht versäuert.

Da die Phosphorsäure im Gegensatz zu den bisher besprochenen Säuren nicht flüchtig ist, kann man sie nicht, wie HCl oder HNO₃, durch Destillation rein erhalten. Meist geht man vom Phosphor aus, verbrennt ihn zu Pentoxyd und löst dieses in wenig Wasser auf. Das Phosphorpentoxyd nimmt begierig Wasser auf und dient vielfach zum Trocknen. Will man einen geglühten Gegenstand zur Wägung bringen, so setzt man ihn zum Abkühlen in ein verschlossenes Glasgefäß mit einem Trockenmittel, damit er beim Abkühlen nicht Wasserdampf aus der Luft anzieht. Solche „Exsikkatoren“ beschickt man mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Phosphorpentoxyd. Die übrigen sauerstoffärmeren Säuren des Phosphors haben für uns kein Interesse. Die Phosphorsäure ist eine schwache Säure. Die Reihenfolge der bisher behandelten Säuren ist nach ihrer Stärke: Salzsäure (Brom- und Jodwasserstoffsäure), Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, schweflige Säure, salpetrige Säure, dann in weitem Abstand Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, unterchlorige Säure, Cyanwasserstoff, Wasserstoffsuperoxyd und abermals in weitem Abstand Kieselsäure.

Andere Verbindungen des Phosphors.

Neben der Phosphorsäure, ihrem Anhydrid und ihren Salzen treten alle anderen Phosphorverbindungen an Wichtigkeit weit zurück. Die Wasserstoffverbindungen sind analog dem Ammoniak und dem Hydrazin oder Diamid, PH₃ und P₂H₄, sie sind giftig, brennbar, ja an der Luft selbstentzündlich; der gasförmige Phosphorwasserstoff, PH₃, neigt weniger als das Ammoniak zur Salzbildung. Die Chlorverbindungen PCl₃, Phosphortrichlorid, PCl₅, und Phosphorpentachlorid haben ganz andere Eigenschaften als das explosive NCl₃. Sie setzen sich mit Wasser zu HCl und phosphoriger bzw. zu Phosphorsäure um. Es sind übelriechende, die Augen reizende feste Stoffe, die man (unter starker Wärmeentwicklung) aus den Elementen erhält. Das Pentachlorid dissoziiert in Dampfform in Trichlorid und Chlor: $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$; es ist einer der ersten Fälle, die man durch das Massenwirkungsgesetz (vgl. S. 63) klargelegt hat, während anfangs die „abnormen“, d. h. keinem einfachen Molekulargewicht entsprechenden Dampfdichten den Chemikern viel Kopfzerbrechen verursacht hatten.

G. Silicium.

Das Silicium (Si von dem lateinischen Wort *silex* = Kiesel) kommt in der Natur nur als Dioxyd, Kieselsäure, vor, teils frei, teils mit Basen (meist Aluminiumoxyd, Al₂O₃, Calciumoxyd, CaO, Magnesiumoxyd, MgO, Eisenoxydul, FeO, Kaliumoxyd, K₂O, und Natriumoxyd, Na₂O) zu kieselsauren Salzen oder Silikaten verbunden. Diese aber sind so häufig — wahrscheinlich die ersten Verbindungen, die sich beim Erkalten des Erdballs aus dem flüssigen Magma abschieden —, daß das Silicium mit etwa 25 Proz. den zweithäufigsten Bestandteil der uns

bekannten Erdrinde ausmacht. Der Hauptbestandteil mit etwa 50 Proz. ist der Sauerstoff, der in der Säure und in den Basen der Silikate, im Wasser, in der Luft, in den frei vorkommenden Oxyden, ferner in den Carbonaten, Phosphaten und Sulfaten einen erheblichen Prozentsatz ausmacht.

Zusammensetzung der Erde. Nach sehr sorgfältigen Schätzungen bestehen Erdrinde + Atmosphäre aus

50 Proz. Sauerstoff	2,2 Proz. Natrium
25 " Silicium	1 " Wasserstoff
7 " Aluminium	0,2 " Kohlenstoff
3 " Eisen	0,15 " Chlor
3,5 " Calcium	0,1 " Phosphor
2,5 " Magnesium	0,02 " Stickstoff
2,2 " Kalium	

Das mittlere spezifische Gewicht der Erdrinde beträgt nur etwa 2,5, während man aus eleganten physikalischen Messungen für das spezifische Gewicht des gesamten Erdballs mit nur kleiner Unsicherheit den Wert 5,5 bis 5,6 (wahrscheinlich 5,52) abgeleitet hat. Die logische Folgerung ist also die, daß die uns zugängliche und bekannte Erdkruste nur einen ganz kleinen Teil des Erdballs ausmacht und daß nach dem Erdkern zu erheblich schwerere Massen angeordnet sein müssen.

Aus der Zusammensetzung der Meteorite, also Bruchstücken von zertümmerten Himmelskörpern, in denen das Eisen überwiegt, Silikate sehr zurücktreten, aus Messungen von Erdbebenwellen, aus Analogien in der metallurgischen Praxis¹⁾ hat man übereinstimmend folgendes geschlossen: Im Erdkern befinden sich von innen nach außen, ungefähr nach abnehmendem spezifischen Gewicht geordnet, Schwermetalle, namentlich Eisen, daneben Nickel; der Radius dieses Kernes muß etwa 3500 km betragen. Dann folgt nach außen eine Oxyd-Sulfidschicht, über die wir verhältnismäßig wenig wissen; ihre Dicke beträgt vielleicht 1700 km, auch in ihr sind von Metallen voraussichtlich Eisen und Nickel stark vertreten, daneben Chrom, Silber, Blei. Hierauf folgen nach außen zwei Silikatmäntel: der innerste, mit höherem spezifischen Gewicht (etwa 3,8), scheint etwa 100 km dick zu sein, er enthält mehr Calcium-Magnesiumsilikate als Aluminiumverbindungen und ist basischer als der äußerste, ebenfalls etwa 100 km dicke Mantel, der wegen seines größeren Siliciumgehaltes saurer ist und als Base hauptsächlich Aluminiumoxyd enthält. Von dieser äußersten Schicht sind uns höchstens 16 km bekannt. Kleine Bruchstücke der tieferen Schichten, schwere Silikate²⁾, Sulfide und Oxyde, auch freie Edelmetalle finden sich gelegentlich im äußersten Mantel. Man nennt die Schichten unschön nach den Symbolen der Hauptbestandteile: den äußersten „Sial“ (Silicium-Aluminium), den folgenden „Sima“ (Silicium-Magnesium), den innersten „Nife“ (Nickel-Eisen). Die sialischen Gesteine (z. B. die Lava) schmelzen bei 1000 bis 1500⁰, die simatischen bei Atmosphärendruck einige hundert Grad tiefer; aber der in der Tiefe, wo sie

¹⁾ Bei vielen metallurgischen Schmelzen (vgl. Kupfergewinnung) bilden sich die Schichten: Metall, Sulfid („Stein“), Silikatschlacke, Gichtgas, die miteinander im Gleichgewicht sind; analog bei der Erde: Atmosphäre, Silikatschichten, Sulfidschicht, Metallkern.

²⁾ Das unverwitterte Muttergestein des Diamanten (nicht der verwitterte blue ground) und die eingeschlossenen Diamanten scheinen solch ein Gruß aus der Tiefe zu sein, wo hohe Temperatur, vor allem aber hoher Druck herrscht. — Die Aussichten, die wertvollen Stoffe der Tiefe, Eisen, Gold, Platin zu gewinnen, sind, wie eine einfache Überlegung zeigt, Null.

anstehen, herrschende hohe Druck erhöht (vgl. S. 8) ihren Schmelzpunkt bedeutend. In der äußersten Erdrinde steigt die Temperatur um 1° , wenn man um etwa 33 m in die Tiefe geht, doch scheint die Hauptwärmequelle (der Zerfall radioaktiver Stoffe) nach der Tiefe zu abzunehmen, so daß der Erdkern möglicherweise nicht über 1500° warm ist. An der Grenze der Simaschicht und in dieser Schicht selbst können flüssige Silikate anstehen, der Erdkern verhält sich des hohen Druckes wegen elastisch wie ein fester Körper.

Das Silicium (Atomgewicht 28,06) steht im periodischen System unter dem Kohlenstoff in der vierten Gruppe, es ist in manchen Punkten ein Analogon des Kohlenstoffs (Vierwertigkeit, Fähigkeit hochmolekulare Verbindungen zu bilden, auch einige Wasserstoffverbindungen, die für uns aber unwichtig sind, Ähnlichkeit im Aufbau der Kristalle beider Elemente), aber allgemein haben die Elemente einer Familie mit steigendem Atomgewicht Neigung, mehr metallischen Charakter anzunehmen. So kennen wir von Silicium keine Form, die dem Nichtleiter Diamant entspricht, vielmehr ist das Silicium trotz seines diamantähnlichen Feinbaus ein guter Leiter der Elektrizität. Elementares Silicium spielt rein keine große Rolle. Es wird aus Kieselsäure im elektrischen Ofen durch Reduktion gewonnen und kann zur bequemen, aber nicht billigen Wasserstoffentwicklung benutzt werden, da es sich in Natronlauge nach der Gleichung löst: $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$. 28 g entwickeln also bei 0° etwa 45 Liter Wasserstoff. Viel wichtiger als das elementare Silicium sind seine Legierungen mit Eisen, die teils im Hochofen, teils, wenn sie sehr siliciumreich sind, im elektrischen Ofen hergestellt werden. Einer solchen Legierung, dem Si-Guß, auch Neutral-eisen oder Tantiron genannt, sind wir als hoch säurefestem Material bei der Konzentration der Schwefelsäure als Platinersatz begegnet; auch zur Herstellung von HCl benutzt man Pfannen und Schalen aus Si-Guß. Andere Fe-Si-Legierungen (Ferrosilicium) werden in der Eisenhüttenkunde als Reduktionsmittel benutzt.

Die wichtigste sauerstofffreie Verbindung des Siliciums ist diejenige mit Kohle: der im elektrischen Ofen aus Koks und Sand unter großem Energieaufwand hergestellte Karborund SiC, der in der Härte dem weit teureren Diamanten kaum nachsteht und darum als Schleifmittel viel gebraucht wird. Karborund ist schön kristallisiert, chemisch außerordentlich beständig, nicht schmelzbar und dem Diamanten in vieler Beziehung ähnlich, aber namentlich in der Hitze ein guter Leiter für Elektrizität (Silundum, in Form von Stäben und Röhren viel zur Herstellung elektrischer Öfen benutzt).

Kieselsäure.

Reine Kieselsäure kommt als Quarz, in seinen reinsten farblosen Varietäten Bergkristall genannt, kristallisiert vor. Für die optische Industrie sind die durchsichtigen, schlierenfreien Stücke außerordentlich wertvoll; die durch kleine Verunreinigungen violett (Amethyst) oder tiefbraun (Rauchtopas) gefärbten Arten dienen als „Halbedelsteine“

zur Herstellung von Schmuck. Reiner Quarz schmilzt bei etwa 1700° , wandelt sich aber bei langsamem Erhitzen vorher in andere Kristallarten um (α -Quarz, β -Quarz, Tridymit, Cristobalit), so daß sehr komplizierte Gleichgewichte, instabile und „metastabile“ Zustände¹⁾ vorliegen. Diese sind für den Techniker nicht ganz gleichgültig, da man aus fast reinem Quarz hochfeuerfeste Steine herstellt (Silikasteine, Dinasteine usw.), die bei unsachgemäßer Herstellung Umwandlungen und damit Volumveränderungen durchmachen und dem Hüttenmann böse Überraschungen bereiten können. Tatsächlich sind jene Materialien im wesentlichen nicht Quarz, sondern Cristobalit, während die natürlich vorkommenden SiO_2 -Kristalle fast stets aus dem bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Quarz bestehen. Ist der Quarz derb, so nennt man ihn Quarzit, er dient zur Herstellung jener Ofenmaterialien. Meist aber ist der Quarzit, häufig auch der Quarz durch Eisenoxyd oder Silikate verunreinigt. Der Hauptbestandteil des Sandes und Kieses ist ebenfalls Kieselsäure, seine Verunreinigungen sind die gleichen; so ist der Kies durch Eisenoxyd gelbbraun gefärbt und enthält der gewöhnliche Sand, als Abrieb von Gebirgen meist erhebliche Mengen von Silikaten. Doch kommen auch reine Quarzsande vor. In Deutschland gilt als „Normalsand“ der fast chemisch reine Glassand von Hohenbocka in der Niederlausitz.

Bergkristall wird vor dem Schmelzen zähflüssig, glasig, so daß er geformt werden kann. Dies „Quarzglas“ ist wie Bergkristall für kurzwelliges Licht sehr durchlässig, so daß man für therapeutische Zwecke „Quarzlampen“ herstellt, d. h. passend geformte, evakuierte Gefäße aus durchsichtigem Bergkristallglas, in denen zwischen Quecksilberflächen ein Lichtbogen brennt, der ein blendendes, viel ultraviolette Wellen enthaltendes Licht aussendet (Quecksilberspektrum). Für die Technik wichtiger ist das „Quarzugut“ oder Vitreosil, durchscheinendes, mit Luftbläschen durchsetztes Quarzglas, das im großen aus reinem Sand im elektrischen Widerstandsofen (zwischen Graphitelektroden) hergestellt wird. Beide Arten Quarzglas sind gegen Salze und die meisten Säuren unempfindlich, werden nur von geschmolzenen Alkalien, von Flußsäure, geschmolzener Phosphor- und Borsäure angegriffen; darum können Tiegel, Schalen, Kolben aus Quarzugut innerhalb gewisser Grenzen als Platinersatz dienen. Sie bieten den großen Vorteil, daß das Material einen verschwindend kleinen Ausdehnungskoeffizienten hat, also, ohne daß Spannungen oder Sprünge entstehen, sehr schnell abgekühlt, abgeschreckt werden kann.

Charakteristisch für SiO_2 ist seine Neigung, in amorpher Form wechselnde Mengen Wasser aufzunehmen. Näheres siehe Kolloidchemie. Solche wasserhaltige Varietäten der Kieselsäure sind z. B. Opal, Achat,

¹⁾ Metastabil nennt man eine Formart, die nur in Abwesenheit einer anderen, stabileren existenzfähig ist: flüssiges Wasser unterhalb 0° , ein Kristall oberhalb seiner Umwandlungstemperatur.

Feuerstein und andere mehr. Bei der schönsten Varietät, dem Edelopal, liegen verschieden wasserhaltige Schichten vor, die sich in feinen Spalten durchdringen und durch Interferenz das schöne Farbenspiel erzeugen; im Achat sind die Schichten mit verschiedenem Wassergehalt bänderförmig angeordnet. Achat ist hart, zäh und polierbar; er dient zum Herstellen von Zapfenlagern, Reibschalen, Pistills und Schneiden von analytischen Wagen. Die verschiedenen Schichten färben sich je nach ihrem Wassergehalt verschieden stark an, wenn man sie in gefärbte Salzlösungen legt und eventuell hinterher glüht. Der Feuerstein ist strukturlos und hat Jahrtausende hindurch als Material für Werkzeuge und Waffen gedient (Steinzeit), weil er leicht splittert und deswegen bei geschickter Bearbeitung trotz seiner Härte leicht formbar ist.

In überhitztem Wasser ist Kieselsäure etwas löslich, viele SiO_2 -Vorkommen, z. B. Achat, sind sicher, andere wahrscheinlich aus solchen Lösungen abgesetzt. Beispiele dafür haben wir an vielen heißen Quellen, namentlich den Geisirn von Island, Nordamerika und Neuseeland, wo „Kieselsinter“, d. h. abgelagerte wasserhaltige Kieselsäure, unter unseren Augen gesteinsbildend auftritt.

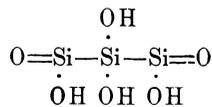
Ein merkwürdiges, technisch wichtiges Vorkommen von unreiner Kieselsäure ist die sogenannte Infusorienerde oder Kieselgur. Die Kieselsäurepanzer von Milliarden von Diatomeen sind beim Absterben der Lebewesen erhalten geblieben und finden sich in manchen Gegenden Norddeutschlands, z. B. in der Lüneburger Heide, in abbauwürdigen Mengen. Oft enthalten sie noch kleine Mengen Fett, das der Verwesung entgangen ist. Die durch Glühen von organischen Rückständen befreite Erde ist ziemlich reine Kieselsäure, sie ist stark porös, da der Mantel der Diatomeen aus zwei Teilen besteht wie Kasten mit übergreifendem Deckel. Die geglühte Substanz hat also die Fähigkeit, Flüssigkeiten aufzunehmen, und leitet wie alle lockeren, lufthaltigen Stoffe (Federn, Watte, Pelz, Gewebe aller Art) die Wärme schlecht. Davon macht man Gebrauch, indem man Dampfrohre in Kieselgur packt; die Aufsaugfähigkeit benutzt man z. B. bei der Herstellung von Sprengstoffen wie Dynamit (= Nitroglycerin in Kieselgur), ferner in der Acetylenindustrie (vgl. S. 106). — Auch der Feuerstein scheint organischen Ursprungs zu sein, da er sich in der Kreide, den Ansammlungen von Kalkschalen tertiärer Meeresbewohner, findet und viele niedere Meerestiere wie Schwämme Kieselsäurekonkreme enthalten.

In vielen heterogenen Gesteinen ist SiO_2 ein Komponent, z. B. im Granit und Gneis; als „Gangart“ = taubes Gestein ist SiO_2 sehr vielen Erzen beigemischt, so daß SiO_2 dem Metallurg dauernd in den Erzöfen zu schaffen macht; es muß mit Basen (Al_2O_3 , CaO , mitunter auch FeO) zu Schlacken, d. h. künstlichen Silikaten niedergeschmolzen werden.

Künstliche und natürliche Silikate.

Wohldefinierte, d. h. kristallisierte oder durch konstanten Schmelz- und Siedepunkt definierte Säuren aus Wasserstoff, Sauerstoff und Silicium

sind nicht darstellbar, wohl aber finden sich schön kristallisierte Salze der Kieselsäure in der Natur sehr zahlreich und können auch künstlich durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit den Oxyden, Carbonaten, Nitraten, Sulfaten der verschiedensten Metalle dargestellt werden. Diese natürlichen und künstlichen Silikate leiten sich von verschiedenen Kieselsäuren her: von H_2SiO_3 , genannt Metakieselsäure, dem Analogon der ebenfalls in reinem Zustand nicht existenzfähigen Kohlensäure H_2CO_3 , von der gleichfalls nur kristallisierte Salze bekannt sind; ferner von H_4SiO_4 , der Orthokieselsäure. Das Silicium vermag weiter wie sein Verwandter, der Kohlenstoff, Ketten und hochmolekulare Verbindungen zu bilden, wenn auch in geringerem Maße. So sind wichtige natürliche Silikate, wie der Feldspat, Salze einer Polykieselsäure H_4SiO_6 , wohl



die wahrscheinlich aus der Verbindung $\text{Si}_3(\text{OH})_8$ durch Wasserabspaltung entstanden zu denken ist.

Von den vielen Salzen der Kieselsäuren sind nur die reinen Alkalisalze löslich. Die natürlichen, praktisch unlöslichen Silikate enthalten fast ausnahmslos mehrere Basen nebeneinander, so z. B. der Feldspat das dreiwertige Aluminiumoxyd und ein einwertiges Alkali (Natron oder Kali).

Praktisch verwendet man von den primären, d. h. nicht infolge Zersetzung durch Wasser oder Kohlensäure aus einem älteren Mineral entstandenen Silikaten den Feldspat in der Porzellanindustrie: der Kalifeldspat KAlSi_3O_8 , der leichter schmelzbar ist als die Porzellanmasse, der „Scherben“, gibt die Glasur, deren zusammenhängende Schicht den porösen Scherben bedeckt und schützt.

Ein Salz der Orthokieselsäure H_4SiO_4 ist z. B. der schön kristallisierte und gefärbte Halbedelstein Granat in seinen vielen Varietäten (Almandin, Grossular, Kaprubin, Topazolith); Granat enthält zwei- und dreiwertige Basen, meist Calcium, Aluminium und Eisen. Zu Isolationszwecken wird der kompliziert zusammengesetzte, ziemlich weiche und daher leicht zu bearbeitende Serpentin und vor allem der durchsichtige und biegsame, leicht in Lamellen spaltende Glimmer in seinen verschiedenen Abarten benutzt. Will man das Feuer in einem geschlossenen Ofen beobachten, um z. B. aus der Strahlung die Temperatur abzuleiten, so bringt man an geeigneten Stellen Glimmerfenster an, da Glimmer einen recht hohen Schmelzpunkt besitzt und wenig Licht absorbiert. Um große Widerstände induktions- und kapazitätsfrei aufzuwickeln, nimmt man kartenblattdicke Glimmerblätter, deren Rand man leicht sägenförmig einkerben kann, um die Drähte bequem zu fixieren. — Weich und langfaserig, sogar zur Herstellung von einfachen groben Geweben geeignet ist der Asbest, ein Verwandter des Serpentin; man benutzt ihn zum Umhüllen von heißen Rohren, man fertigt ferner Pappen als

Heizunterlagen, dicke Fausthandschuhe für den Gebrauch im metallurgischen Betriebe aus ihm an, benutzt ihn als Einlagen in Filterpressen, zu Dichtungen usw.

Viele natürliche Gesteine, wie Granit, Gneis, Porphyr, Syenit, Labrador, sind mehr oder minder feine Gemenge aus Quarz und kristallisierten Silikaten, wie Feldspat, Glimmer, Hornblende. Diese scharf definierten chemischen Verbindungen nennt man „Mineralien“ im Gegensatz zu den komplexen Gesteinen.

Die Atmosphärien Wasser und Kohlensäure zersetzen die Silikate langsam: es entstehen wasserhaltige, alkali- und kalkarme oder sogar davon freie, sekundäre Silikate, die häufig nicht mehr deutlich kristallin sind. Der Abbau kann verschieden weit vor sich gehen, ein Endprodukt ist unreines Aluminiumhydroxyd (Bauxit). Das wichtigste, aber wohl auch das vielgestaltigste Hydrolysenprodukt¹⁾ der Silikate ist der Ton, ein fast alkalifreies, wasserhaltiges Aluminiumsilikat, das in seiner reinsten, weißen, d. h. eisenfreien Form als „Kaolin“ das Rohmaterial für die Porzellanherstellung ist. Stark eisenhaltiger, meist auch noch durch Sand verunreinigter Ton ist der Lehm, kalkhaltiger Ton heißt Mergel: vom reinen Kalkstein bis zum reinen Ton kommen alle Zwischenstufen vor und werden als Kalk, mergeliger Kalk, Mergel, mergeliger Ton, Ton unterschieden. Gewöhnlicher, d. h. eisen-, kalk- und sandhaltiger Ton ist das Rohmaterial für Ziegel, Zement, Steingut und andere Produkte der keramischen Industrie. Diese Kunstprodukte wollen wir bei den hauptsächlichen Basen, die darin enthalten sind, besprechen, ebenso das Glas, das in seiner geringsten Qualität ein Natrium-Calcium-Silikat ist, und die Schlacken, von denen die wichtigste, die Hochofenschlacke, ein fast eisenfreies Calcium-Aluminium-Silikat ist, ebenso der Zement.

Das einfachste künstliche Silikat ist das Wasserglas, das man durch Zusammenschmelzen von reinem, eisenfreiem Sand und Soda (Natriumcarbonat) als durchsichtige, glasähnliche Masse mit muscheligem Bruch erhält. Es besitzt keine bestimmte chemische Formel, sondern ist ein Gemisch vieler verschiedener Silikate. Wasserglas wird mit überhitztem Wasser in Druckgefäßen („Autoklaven“) gelöst, man erhält zähe Lösungen, die man zum Imprägnieren von Geweben benutzt, die feuersicher gemacht werden sollen, wie Theaterkulissen. Durch Verreiben von Wasserglaslösung mit fein verteilten Silikaten (Kaolin, Asbest, Talk, Speckstein) kann man vorzügliche Kitten und Dichtungen herstellen; es bilden sich komplizierte Doppelsilikate. Im Haushalt verwendet man Wasserglaslösungen zum Konservieren von Eiern. Das hat folgende Ursache: aus Wasserglaslösungen, d. h. Lösungen von Salzen einer starken Base und einer extrem schwachen Säure, die darum stark alkalisch reagieren, sogar als Seifenersatz viel gebraucht werden, machen starke Säuren rasch, schwache Säuren, wie Kohlensäure, langsam

¹⁾ Von ὑδωρ = hydor, Wasser, und λύειν = lyein, lösen.

Kieselsäure frei, und zwar in Form einer mehr oder weniger rasch erstarrenden Gallerte. Diese Gallerte schlägt sich auf den eingelegten Gegenständen nieder und verklebt deren Poren, so daß keine Bakterien eindringen und den Körper zersetzen können. — Näheres über die aus Wasserglaslösungen frei gemachte Kieselsäure, ferner über die Plastizität der Tone findet man in dem Abschnitt „Kolloidchemie“.

H. Fluor, Bor, Arsen.

Fluor.

Das erste Glied der Halogenfamilie (S. 70), Fluor, ist den weiteren (Chlor, Brom, Jod) sehr unähnlich. Es wird von Wasserstoff und Metallen so fest gebunden, daß es nicht gelingt, das elementare Fluor mit Hilfe von chemischen Oxydationsmitteln, und seien sie noch so kräftig, freizumachen. Es ist darum erst sehr spät gelungen, reines Fluor darzustellen: nämlich durch Elektrolyse von flüssigen, wasserfreien Verbindungen. Mit jeder Spur Wasser reagiert das Fluor äußerst heftig unter Bildung von Fluorwasserstoff, Wasserstoffsuperoxyd und Ozon.

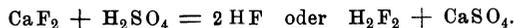
Seinen Namen hat das Fluor von der Eigenschaft vieler Salze, verhältnismäßig niedrig zu schmelzen, weswegen man die Kalkverbindung des Fluors, den „Flußpat“ CaF_2 , bei metallurgischen Prozessen den Schlacken als „Flußmittel“ zusetzte. Flußpat kommt in der Natur häufig vor als ein meist schön kristallisiertes, in reinem Zustand wasserhelles, meist durch Verunreinigungen gefärbtes Mineral; da die Kristalle häufig im auffallenden und im durchfallenden Licht verschiedene Färbungen zeigen, nennt man diese Erscheinung nach dem Fluorcalcium „Fluoreszenz“.

Wie S. 125 erwähnt, kommen kleine Mengen Fluorcalcium mit phosphorsaurem Kalk zu einem komplexen Mineral Apatit vergesellschaftet vor, so daß man beim Aufschließen des Phosphorits Fluorverbindungen als Nebenprodukt erhält, die früher wegen ihrer Ätzwirkung und Giftigkeit gefürchtet waren, neuerdings aber, weil man technische Verwendungen für sie hat, quantitativ aufgefangen und weiter verarbeitet werden. — Ein weiteres wichtiges Fluorid ist der Kryolith (deutsch Eisstein), der in Grönland gewonnen und neuerdings in noch reinerer Qualität künstlich dargestellt wird: es ist ein Natrium-Aluminium-Fluorid, Na_3AlF_6 , das ebenfalls wie der Flußpat verhältnismäßig niedrig schmilzt und bei der Herstellung des Aluminiums durch Schmelzflußelektrolyse als das Lösungsmittel für das Aluminiumoxyd dient; dieses schmilzt erst bei über 2000° , die zu der Elektrolyse benutzte Lösung von Oxyd in Kryolith unterhalb 900° .

Für den Mensch- und Tierkörper ist Fluor in gewissen Mengen unentbehrlich: namentlich der Zahnschmelz enthält viel Fluorcalcium, etwas auch die Knochen, wahrscheinlich als Apatit. Aus dem in der Ackerkrume stets vorhandenen Apatit gelangen kleine Mengen des nicht ganz unlöslichen Calciumfluorids in die Pflanze, aus dieser in Mensch und Tier.

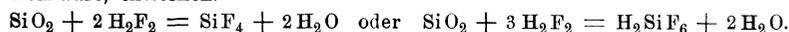
Auch in bezug auf die Löslichkeit der Salze unterscheidet sich die Fluorwasserstoff- oder Flußsäure diametral von der verwandten Chlorwasserstoff- oder Salzsäure. Bei dieser ist das Silbersalz so gut wie unlöslich (vgl. S. 74), das Kalksalz außerordentlich stark löslich (es zerfließt an der Luft und wird als gutes Trockenmittel benutzt); bei der Flußsäure ist es gerade umgekehrt: das Silbersalz ist sehr löslich, das Calciumsalz fast unlöslich.

Aus gepulvertem Flußpat macht Schwefelsäure beim Erwärmen Flußsäure frei:



Das Atomgewicht des Fluors ist 19, das Molekulargewicht der Flußsäure mit rund 20 also wesentlich kleiner als das des Chlorwasserstoffs mit rund 36,5. Trotzdem ist HCl ein Gas, reine Flußsäure siedet erst bei $+19^{\circ}$. Die Ursache zu dieser Abnormität gibt eine Molekulargewichtsbestimmung des Dampfes oder der gelösten Säure: die Formel ist bei tieferen Temperaturen nicht HF, sondern H_2F_2 . Flußsäure ist eine mäßig starke Säure, die hinter der Phosphorsäure und schwefligen Säure rangiert. Sie ist giftig, ätzt die Haut stark und wird in verdünnten Lösungen benutzt, um beim Gären die Entwicklung gewisser unerwünschter Hefenarten zu verhindern, die nicht den gewöhnlichen Alkohol, sondern die Fuselöle erzeugen.

Die wichtigste Eigenschaft des Fluors ist die starke Verwandtschaft zum Silicium. Die Verbindung SiF_4 bildet sich, wo nur Flußsäure mit Kieselsäure oder Silikaten in Berührung kommt. Darum ist die Herstellung der Flußsäure in gläsernen Gefäßen unmöglich; es würde nicht H_2F_2 , sondern SiF_4 oder die komplexere Additionsverbindung H_2SiF_6 , die Kieselfluorwasserstoffsäure, entstehen.



Davon macht man seit langer Zeit Gebrauch, wenn man Glas ätzen will, oder wenn es gilt, Pflanzenstoffen, wie Gras oder Rohr, die Kieselsäure zu entziehen, die der Grund für die Härte und Starrheit ist. Gasförmige Flußsäure ätzt das Glas matt, Lösung ätzt durchsichtig. Die Glasätztinten, mit denen man auf Glas schreibt, enthalten als wirksamen Bestandteil Flußsäure. Überzieht man eine Glasplatte mit einem Ätzgrund aus Paraffin oder Wachs, denen die Flußsäure nichts anhaben kann, macht die Glasfläche durch Zeichnen in den Ätzgrund an manchen Stellen frei und legt das Glas über eine Schale aus Platin oder Blei mit einem Flußspat-Schwefelsäuregemisch und erwärmt, so findet man nach einigen Minuten, wenn man den Ätzgrund entfernt, die Zeichnung vertieft, ähnlich wie bei einer Kupferplatte für die Radierung (S. 58). Flußsäure hebt man in Flaschen aus Guttapercha oder aus Paraffin auf. Man hüte sich beim Arbeiten mit Flußsäure vor Benetzen der Haut mit der Säure, da schmerzende Wunden entstehen!

In der analytischen Praxis wird Flußsäure oder sein leicht zersetzliches Salz Ammoniumfluorid, NH_4F , viel gebraucht, um Silikate „aufzuschließen“, d. h. man erhitzt die zu untersuchende Substanz in einem Platintiegel mit Flußsäure + Salz- oder Schwefelsäure und dampft ab: die Kieselsäure verflüchtigt sich als Siliciumfluorid oder als Kieselfluorwasserstoffsäure, und die Metalle des Silikats bleiben als Chloride bzw. Sulfate zurück und können nun leicht bestimmt werden.

Die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure werden zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen oder Grubenhölzern benutzt; ferner stellt man mit ihrer Hilfe leicht schmelzende und gut deckende Emailen auf Eisen dar (emailierte Kochgeschirre, Schalen usw.).

Bor.

In den technischen Anwendungen seiner Verbindungen dem Fluor in gewisser Weise ähnlich ist das Bor. Es ist ein dreiwertiges Element, das in der Natur als Borsäure und deren Salze vorkommt. In vulkanischen Gegenden Mittelitaliens strömen aus dem Boden Wasserdampfbroden von fast 200° , die etwas Borsäure, $B(OH)_3$ enthalten, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist und aus dem sich kondensierenden Wasser durch Eindampfen gewonnen wird, wobei jene Dampfströme als Wärmequelle verwendet werden.

In dem abflußlosen Gebiet der westlichen Staaten Nordamerikas (namentlich im Todestal des great basin) liegen Salzseen, deren Laugen erhebliche Mengen Natriumborat oder „Borax“ enthalten; eine dritte, unwichtigere Quelle für Borverbindungen sind manche unserer Kalilager, aus deren Salzen man Knollen von Boracit, einem komplizierten Magnesiumsalz der Salz- und

Borsäure, von Hand herausklauben kann. Borsäure ist eine schwache Säure (etwa von der Stärke des Schwefelwasserstoffs), dementsprechend reagieren die löslichen Alkalisalze basisch, enthalten freies Natriumhydroxyd und freie Borsäure. Diese hat schwach desinfizierende Eigenschaften, wird in der Medizin und zum Konservieren von Nahrungsmitteln benutzt. Ein sauerstoffreicherer, durch Elektrolyse an der Anode entstehendes Salz ist das Perborat, das ebenfalls als Desinfektions- und als Wasch- und Bleichmittel gebraucht wird: es entwickelt in wässriger Lösung etwas Wasserstoffsperoxyd.

Geschmolzener Borax und geschmolzene Borsäure vermögen Metalloxyde aufzulösen; darum setzt man den Lötmitteln Borax zu, um eine saubere Metalloberfläche zu haben. In der Emaille- und namentlich der Glasindustrie werden große Mengen Borsäure gebraucht.

Arsen.

Viele Erze, z. B. der Schwefelkies und die Kupfererze, enthalten als unerwünschte Beimengung Arsen, ein Element, das auf der Grenze von Metallen und der Nichtmetalle steht. In elementarem Zustand hat es durchaus metallische Eigenschaften, ein Oxyd, der Arsenik, As_2O_3 , ist wie die Oxyde von Nichtmetallen ein Säureanhydrid. Daneben gibt es auch Verbindungen des fünfwertigen Arsens, die aber für uns nicht in Betracht kommen. Das weiße Arsentrioxyd As_2O_3 verdampft bei höheren Temperaturen leicht. Beim Rösten der Erze verflüchtigt es sich und muß meist vor der Weiterverarbeitung der Röstgase abgeschieden werden; so bei der Schwefelsäureindustrie, namentlich wenn man nach dem Kontaktverfahren (S. 121) arbeitet. Wie das Arsentrioxyd für den menschlichen Körper ein starkes Gift ist, so schädigt es auch den Platinmohr, der als Katalysator dient, und macht ihn gänzlich unbrauchbar, es ist ein gefürchtetes „Kontaktgift“ und muß durch Filtrieren durch Wattefilter oder andere Maßnahmen bis auf die letzten Spuren entfernt werden. Auch in der Eisenindustrie ist Arsen ein glattweg schädlicher Stoff: ein arsenhaltiges Eisenmineral ist, wenn es noch so reich an Eisen ist, nicht zu brauchen, da das Eisen durch geringe Arsenbeimengungen schlecht wird; dementsprechend gilt ein arsenhaltiges Eisenmineral nicht als „Eisenerz“. Wie seine Verwandten Stickstoff und Phosphor, denen es in seiner Drei- und Fünfwertigkeit analog ist, bildet das Arsen eine Wasserstoffverbindung AsH_3 . Diese dient zum Nachweise des Arsens; sie ist gasförmig, aber viel leichter zersetzlich als Phosphorwasserstoff oder gar Ammoniak. Will man einen Körper auf Anwesenheit von Arsen prüfen, so gibt man ihn in eine Flasche mit verdünnter Schwefelsäure und arsenfreiem Zink: es entwickelt sich neben viel Wasserstoff etwas Arsenwasserstoff, der die Wasserstoffflamme sofort verändert, sie brennt fahlblau; kühlt man sie mit einer kalten Porzellanschale ab, so entsteht sofort ein schwarzer Fleck von elementarem, metallischem Arsen, der „Arsenspiegel“, den man, um das Arsen von seinem sehr ähnlichen Verwandten, dem Antimon, zu unterscheiden, auf seine Oxydierbarkeit prüft.

Die Giftigkeit des Arsens wird in der Konservierungstechnik benutzt, wenn es sich um nicht eßbare Gegenstände, z. B. ausgestopfte Tiere, handelt. Zum Vertilgen von Mäusen und dergleichen Schädlingen benutzt man mit Arsenik vergiftetes Mehl, doch ist dies nicht unbedenklich. Organische Arsenverbindungen spielen in der modernen Therapie eine große Rolle bei der Bekämpfung von Syphilis und Schlafkrankheit (Salvarsan, Atoxyl). In kleinen Mengen kann Arsenik bei langsamer Steigerung und langsamem Abschwellen der Dosen heilkräftig wirken: Wasser von Levico und Bad Dürkheim.

In anderen Verbindungen als dem Oxyd ähnelt das Arsen wieder mehr seinem Verwandten, dem Antimon, das ein höheres Atomgewicht hat und einer allgemeinen Regel entsprechend fast rein metallischen Charakter hat. So sind die in der Natur vorkommenden schön gelben Arsensulfide durchaus Salze eines Metalls.

II. Chemie der Metalle.

A. Einleitung.

Metalle sind Elemente oder Legierungen von Elementen, die sich von den bisher behandelten Nichtmetallen durch folgende Eigenschaften charakteristisch unterscheiden: Metalle sind in flüssigem und festem Zustand undurchsichtig, glänzend, gute Leiter von Wärme und Elektrizität. Die Elektrizität leiten sie zum Unterschied von den geschmolzenen oder gelösten Elektrolyten ohne Zersetzung.

Leitet man durch geschmolzenen Kryolith, der mit Aluminiumoxyd gesättigt ist (S. 137), einen elektrischen Strom, so scheidet sich an einen Pol das Metall Aluminium ab, am anderen Sauerstoff; elektrolysiert man eine Kupfersulfatlösung, so ist die Elektrizitätsleitung ebenfalls mit Massentransport verbunden: zum einen Pol, der Kathode, wandert das Kupferion, verliert dort seine elektrische Ladung und wird als Metall abgeschieden, während sich das Anion SO_4 '' zum anderen Pol begibt und sekundär mit dem Lösungsmittel Wasser Sauerstoff und Schwefelsäure gibt, wenn die Anode unangreifbar ist, z. B. aus Platin besteht, während sich mit einer Anode aus Kupfer wieder Kupfersulfat bildet.

Leitet man aber durch einen Kupferdraht noch so viel Strom, so bleibt der Draht unverändert, die Leitung übernehmen die Elektronen der Atome, nicht die Atome selbst. Ein gasförmiges Metall, z. B. Quecksilberdampf, ist durchsichtig und bei schwachen Spannungen ein vollkommener Isolator. In minimal dünnen Schichten können Metalle durchscheinend, nicht durchsichtig sein. Metalle reflektieren das auffallende Licht fast vollständig (Metallglanz). Das Leitvermögen für Elektrizität und für Wärme geht ungefähr parallel: Silber und Kupfer sind die besten Leiter für Elektrizität und auch für Wärme. Drückt man die wichtigsten Eigenschaften der Metalle zahlenmäßig aus, so findet man eine sehr weitgehende Abstufung, wie die folgende Tabelle zeigt, die für die wichtigsten Metalle, nach dem Grade ihrer „Edelkeit“ geordnet, das Atomgewicht, das spezifische Gewicht, die spezifische Wärme bei Zimmertemperatur, den Schmelz- und Siedepunkt und das Leitvermögen für Elektrizität und Wärme bei Zimmertemperatur enthält.

Im großen und ganzen haben von den aufgeführten Metallen die edlen das höhere Atom- und spezifische Gewicht, beide Größen gehen ungefähr parallel. Stets sinkt die spezifische Wärme bei Zimmertemperatur mit steigendem Atomgewicht: das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme, die sogenannte Atomwärme, ist für weitaus die meisten Metalle eine ziemlich konstante Größe, nämlich 6 bis 6.4

[Dulong-Petitsches Gesetz, das zur Orientierung über das Atomgewicht benutzt werden kann; die Entscheidung muß immer die genaue Analyse einer reinen Verbindung (meist Chlorid, Bromid oder Oxyd) bringen].

	Atomgewicht	Spez. Gewicht	Spez. Wärme	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Elektr. Leitvermögen	Wärmeleitvermögen
Platin, Pt . . .	195,2	21,4	0,032	1764	—	9	0,17
Gold, Au . . .	197,2	19,3	0,031	1064	etwa 2600	42	0,70
Silber, Ag . . .	107,88	10,50	0,055	960	" 2000	61	1,01
Quecksilber, Hg	200,6	13,56	0,0333	- 38,9	" 357	1,06	0,020
Kupfer, Cu . . .	63,57	8,93	0,091	1083	" 2100	58	0,90
Antimon, Sb . .	121,8	6,67	0,050	630	" 1400	2,6	0,04
Zinn, Sn . . .	118,7	7,28	0,054	231,8	etwa 2250	9	0,15
Blei, Pb . . .	207,2	11,34	0,031	327	" 1550	4,8	0,08
Nickel, Ni . . .	58,68	8,8	0,106	1452	—	8	0,14
Kobalt, Co . . .	58,97	8,8	0,093	1499	—	10	—
Cadmium, Cd . .	112,4	8,64	0,055	321	" 767	13	0,22
Eisen, Fe . . .	55,84	7,86	0,111	1528	" 2500	10	0,16
Zink, Zn . . .	65,37	7,1	0,092	419,4	" 906	17	0,27
Mangan, Mn . .	54,96	7,3	0,12	1245	" 1900	—	—
Aluminium, Al .	26,96	2,70	0,214	659	" 2000	34	0,48
Magnesium, Mg .	24,32	1,74	0,24	650	" 1100	23	0,38
Calcium, Ca . .	40,07	1,55	0,15	805	—	—	—
Natrium, Na . .	23,00	0,97	0,30	97,6	" 880	20	0,31
Kalium, K . . .	39,10	0,86	0,19	63	" 760	14	0,23

Die Edelkeit ist proportional dem Bestreben, aus dem Ionenzustand in den metallischen Zustand überzugehen. Silber ist aus einer Silbersalzlösung leichter metallisch abzuscheiden als Kupfer, dieses leichter als Zinn usf. Bringt man in die Lösung eines Silbersalzes metallisches Kupfer, so tauschen Kupfer und Silber ihre Plätze: Kupfer bildet Kupferion, d. h. geht in Lösung, Silber scheidet sich metallisch ab; entsprechend bei Kupfersalz und metallischem Eisen, wo sich metallisches Kupfer abscheidet. Aus Gold-, Silber- und Quecksilberoxyd kann man das betreffende Metall leicht durch Erhitzen gewinnen, bei den in der Spannungsreihe tiefer stehenden Metallen muß man ein Reduktionsmittel anwenden, um den Oxyden den Sauerstoff zu entziehen (Kohlenoxyd, Kohle, Wasserstoff). Im großen und ganzen (aber nicht streng!) ist die beim Oxydieren eines Grammatoms freiwerdende Wärme um so größer, je tiefer das Metall in der Spannungsreihe steht. Täuschungen ist man ausgesetzt, wenn man das Verhalten des Metalls an der Luft als Kriterium der Edelkeit nimmt. Eisen rostet unaufhaltsam in feuchter Luft, Zink und Aluminium nicht. Trotzdem ist Eisen erheblich edler als Aluminium; denn die Haltbarkeit an der Luft hängt davon ab, ob sich eine zusammenhängende Schutzschicht aus Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat bildet, wie bei Zink und Aluminium, oder ob das Oxyd abblättert und immer neue Schichten Metall der Luft ausgesetzt werden. Streng definiert ist die Edelkeit elektrochemisch, nämlich durch die Anzahl Volt, die auftreten, wenn man die Metalle in gleichkonzentrierte Lösungen ihrer Salze taucht (z. B. in Lösungen, die

1 Grammatom als Ion im Liter enthalten), vorausgesetzt, daß sich die Metalle in den Lösungen unzersetzt halten und glatt mit ihren Salzen umsetzen; als andere Elektrode wird man z. B. ein mit Platinschwarz überzogenes, von Wasserstoff umspültes Platinblech in Säurelösung nehmen. Die oberhalb des Striches befindlichen Metalle sind dann edler als Wasserstoff, die darunter befindlichen unedler. Die oberhalb des Striches können sich in Wasser nicht auflösen, die unteren wohl. So lösen sich Calcium, Natrium und Kalium, die lösliche Hydroxyde geben, glatt in Wasser, die anderen überziehen sich mit einer schützenden Schicht von unlöslichem Hydroxyd.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht, in welcher Form die wichtigsten Metalle in der Natur vorkommen: elementar, als Oxyd, als Carbonat, als Sulfid, als Chlorid, als Sulfat oder als Silikat. Nur technisch verwertbare Formen sind aufgeführt.

	Metall	Oxyd	Carbonat	Sulfid	Chlorid	Sulfat	Silikat
Platin	++	—	—	—	—	—	—
Gold	++	—	—	—	—	—	—
Silber	+	—	—	++	+	—	—
Quecksilber	+	—	—	++	—	—	—
Kupfer	+	+	+	++	—	—	—
Zinn	—	++	—	—	—	—	—
Blei	—	—	+	++	—	+	—
Nickel	(+)	—	—	+	—	—	+
Eisen	(+)	++	++	++	—	—	+
Zink	—	—	++	++	—	—	+
Mangan	—	++	+	—	—	—	+
Aluminium	—	++	—	—	—	(+)	++
Magnesium	—	—	++	—	++	++	++
Calcium	—	—	++	—	+	++	++
Natrium	—	—	+	—	++	+	+
Kalium	—	—	—	—	++	+	+

Unwichtige Formen des Vorkommens sind fortgelassen oder eingeklammert, bei den wichtigsten sind zwei Pluszeichen gesetzt. Man sieht, daß mit sinkender Edelkeit das Auftreten als Metall abnimmt; metallisches Eisen und Nickel, die hauptsächlich in den Meteoriten vorkommen, sind mineralogische Kuriosa. Mit sinkender Edelkeit schiebt sich das Vorkommen als Salz immer mehr in den Vordergrund; Sulfide und Oxyde treten hauptsächlich bei den Metallen von mittlerer Edelkeit auf, Chloride, Sulfate und Silikate bei den unedlsten. Silberchlorid und Bleisulfat sind Ausnahmen, die durch die Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen bedingt sind.

B. Eisen.

Dem Eisen als dem wichtigsten Nutzmittel gebührt der erste Platz in dem metallurgischen Abschnitt¹⁾. Scheinbar ist es ein Metall mit

¹⁾ Will man in die Metallurgie, speziell in die Metallurgie des Eisens näher eindringen, so können folgende kleinere Werke empfohlen werden: W. Fraenkel, Leitfaden der Metallurgie; Gemeinfaßliche Darstellung des

stark variablen Eigenschaften, da man es nach Wunsch spröde oder zäh, hart oder weich, leicht oder schwer schmelzbar erhalten kann. Tatsächlich aber hat man es so gut wie nie mit reinem Eisen zu tun, sondern mit einem komplizierten System von Eisenverbindungen mit Nichtmetallen, namentlich mit dem System Eisen—Kohlenstoff. Doch bedingt nicht nur der Kohlenstoffgehalt die Eigenschaften des Eisens, andere metallische und nichtmetallische Zusätze oder Verunreinigungen (Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel, Nickel) sind ebenso wichtig. Die alte Einteilung der Eisenarten ausschließlich nach ihrem Kohlenstoffgehalt ist daher überholt. Man spricht besser von Roheisen, von schmiedbarem und von gießbarem Eisen, ferner unterscheidet man es nach dem Aggregatzustand, in dem man es gewonnen hat, als Flußstahl oder Flußeisen und als Schweißisen; letzteres ist in teigigem Zustand gewonnen.

Kurze Übersicht über die Entwicklung der Eisen- und Stahlherstellung.

Bis zur angehenden Neuzeit gewann man in kleinen Öfen, die mit Holzkohlen und Zufuhr von kalter Luft beheizt wurden, aus reinen Erzen sofort schmiedbares, etwas schlackenhaltiges Eisen (Schweißisen) in kleinen Mengen. Mit der allmählichen Vergrößerung der Dimensionen der Öfen, dem Einpressen von mehr und schließlich von heißem „Wind“, mit der Benutzung von Koks statt der reineren Holzkohlen wurde das Produkt, da die Temperatur der Öfen stieg, immer reicher an Kohlenstoff und anderen Verunreinigungen, die nur bei heißem Ofengang reduziert werden können, wie Silicium, Mangan, auch Phosphor. Dadurch wurde das Produkt zwar leichter schmelzbar und verließ den Ofen in flüssiger Form, war aber spröder und nicht direkt verwendbar: man erhielt Roheisen, das nun in einem weiteren Prozeß raffiniert, d. h. durch Oxydation von seinen Verunreinigungen befreit, „gefrischt“ werden muß, und das von der Technik verwendete Material wurde ein Produkt zweiter Schmelzung. Neuerdings ist der beste Qualitätsstahl sogar fast durchweg das Produkt dritter Schmelzung im Tiegel- oder im Elektroofen. Die Entwicklung der Eisenindustrie ist weniger abhängig gewesen von der Art der ersten Schmelzung, als von den Fortschritten der Raffination des primären Produktes.

Das alte, wenig ergiebige und an die Verwendung von Holzkohlen gebundene „Frischfeuer“ wurde 1784 abgelöst durch das „Puddelverfahren“ von Henry Cort, der durch Trennung von Feuer und Herdofen die Verwendung des billigen, besser heizenden, aber unreinen Koks als Heizquelle zur Raffination ermöglichte und dadurch die Stahl-

Eisenhüttenwesens (Verein Deutscher Eisenhüttenleute); ferner Fr. Erbreich, Einführung in die Eisenhüttenkunde; populärer und kurz: A. Binz, Kohle und Eisen; mit guten statistischen Angaben das kleine Werk von W. Wedding, Das Eisenhüttenwesen. Umfangreiche Spezialwerke findet man in obigen Büchern angegeben.

produktion enorm steigerte. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts fing Krupp an, das Tiegelverfahren, das in England Feinstahl nur in kleinsten Quantitäten lieferte, für immer größeren Betrieb auszubauen. 1856 gab Henry Bessemer ein Verfahren an, das in weit größerem Maßstab als das Puddelverfahren erlaubte, aus Roheisen, das allerdings phosphorfrei sein mußte, Stahl zu bereiten (Windfrischen in der Bessemerbirne); erst 1878 gelang es Thomas, das Verfahren auch auf phosphorhaltiges Roheisen auszudehnen. 1864 baute Martin in Frankreich den ersten Ofen, in dem man mit Hilfe der Siemensschen Regenerativfeuerung Roheisen und Stahlabfall („Schrott“) zu Qualitätsstahl raffinieren konnte. Zu Beginn dieses Jahrhunderts kam als letzte Methode das elektrische Verfahren hinzu, um Stahl zweiter Schmelzung zu erzeugen, ein Verfahren, daß dem Tiegelguß immer mehr Konkurrenz macht. Die Entwicklung der Technik und Industrie ist ganz von der Beschaffung von genügend viel und genügend reinem Stahl abhängig gewesen. Mit dem alten Windfrischen und dem wenig ergiebigen Puddelprozeß wäre unser technisches Zeitalter niemals möglich gewesen.

Die Wiege der Eisenindustrie stand in Waldgebirgen, wo genügend Holzkohle und reines Eisenerz vorhanden war (in Deutschland Harz, Thüringer Wald, Rheinische Gebirge, in Österreich Steiermark). Mit der Benutzung von Koks verschob sich der Schwerpunkt immer mehr zu Stellen, wo, wie in Oberschlesien, Steinkohle und Eisenerz anstand oder, wie am Niederrhein, vorzügliche Kokskohle gewonnen wird und etwas Eisenerz gefunden, mehr Erz aber bequem hintransportiert werden kann (Wasserweg des Rheins!). Seit wir mit Hilfe des Thomasprozesses die billige und bequem zu verarbeitende lothringische Minette (vgl. S. 128) verwerten konnten, blühte in Lothringen, dem Saarrevier (Steinkohlen!) und in Luxemburg eine moderne, großzügige Eisenindustrie auf. Da bei der Raffinierung des Roheisens und der Verarbeitung des Stahls viel Kohle gebraucht wird, hat sich schon vor dem Kriege der Schwerpunkt der Stahlindustrie nach dem Rheinland und Westfalen verschoben; daneben blühen namentlich nach dem Kriege in Mitteldeutschland Eisenwerke auf, wo guter Ersatz für die verlorene Minette ansteht (Gegend nördlich des Harzes). Statistisches findet man S. 170. Ob das Erz zur Kohle oder die Kohle zum Erze geht, hängt in erster Linie von der Güte der an Ort und Stelle gefundenen Bodenschätze und von Verkehrsverhältnissen ab. So entstanden vor dem Kriege an der Ost- und Nordseeküste große Eisenwerke, die auf dem Wasserwege sowohl Erz wie Koks anfahren lassen mußten (Lübeck, Stettin, Emden), und man plante, an der norwegischen Küste aus schwedischem Erz und Spitzbergener Steinkohle Roheisen zu erschmelzen.

Das metallische Eisen, das an einigen Stellen der Erde gefunden wird und teils terrestrischen, teils meteorischen Ursprungs ist, spielt wirtschaftlich keine Rolle, mag aber in der Vorzeit zuerst benutzt worden sein. Wann das erste Eisen erschmolzen worden ist (Altägypten etwa 3000 oder Kreta 1500 vor Christi Geburt), ist nicht sicher. Im Altertum

hatte das Eisen an der Bronze einen starken Konkurrenten, von einer eigentlichen Eisenindustrie mit immer wachsender Produktionsziffer kann man erst im späten Mittelalter sprechen. Die moderne Eisenindustrie mit ihren riesigen Ausmaßen basiert auf den beiden Stoffen: Eisenerz und Koks.

Eisenerze.

Unter einem Eisenerz versteht man ein bergmännisch abbauwürdiges Mineral, das einen genügenden Prozentgehalt an Eisen (Minimum in Deutschland etwa 30 Proz., im Ausland fast durchweg höher) enthält und keine Verunreinigungen führt, die, wie Schwefel, Kupfer und Arsen, das Erz für den Hüttenbetrieb ungeeignet machen.

Vier Erzarten haben wir zu unterscheiden: Magneteisenerz, Fe_3O_4 , das geologisch älteste und meist reinste, eisenreichste Erz, dunkel bis schwarz, in Deutschland, da es ein Produkt des Archaikums ist, selten, in großen Mengen z. B. in Nord- und Mittelschweden anstehend, von wo es in steigenden Mengen nach kohlereichen Ländern wie Deutschland, England, neuerdings auch den Vereinigten Staaten ausgeführt wird, denn Schweden besitzt selbst ganz wenig Steinkohle. Der Magnetit ist fest und schwer reduzierbar, durch einen „Röstprozeß“ lockert man ihn mitunter auf und macht ihn dadurch leichter reduzierbar.

Eisenspat oder Siderit, FeCO_3 , ein festes, gelbbraunes, meist deutlich kristallinisches Erz, das in Deutschland in sehr guter Qualität im Siegerland ansteht, in noch besserer in Steiermark („Erzberg“). Es enthält meist als Verunreinigung andere Carbonate, die gleiche Kristallform haben wie Calcium- oder Mangancarbonat, von denen ein Gehalt des letzteren sogar sehr gern gesehen wird, denn das Mangan ist ein wichtiger Helfer beim Reinigen des Roheisens zu Stahl. Namentlich in England kommt der Eisenspat mit Steinkohle vergesellschaftet vor als Kohleneisenstein oder black band, ein vorzügliches Erz, das leider in Deutschland selten ist. Bei uns häufiger ist der durch Ton verunreinigte Eisenspat, der Tonsenstein. Spat ist nicht leicht zu reduzieren, weil er erst sein Kohlendioxyd verlieren muß, was unter 800° nicht der Fall ist. Auch erschwert die derbe, stückige Form das Anpacken der Reduktionsmittel. Darum röstet man den Spat oft, d. h. erhitzt ihn unter Luftzutritt in mit Kohle oder Gas geheizten Schachtöfen, wobei man den Vorteil hat, daß der Ballast CO_2 nicht mit verfrachtet zu werden braucht, ein etwaiger Schwefelgehalt vermindert wird und vor allem das Erz rissig und porös wird, so daß das billigere, schon bei niedrigerer Temperatur wirksame Reduktionsmittel CO das Erz durchdringen und von innen und außen zu Metall reduzieren kann, während der ungeröstete Spat nur von Koks bei höherer Temperatur in den unteren Partien des Hochofens und nur von außen her reduziert wird.

Roteisenerz, Fe_2O_3 . Kristallisiert und derb, sehr vielgestaltig, meist rein, d. h. in erster Linie phosphorarm. In Deutschland an der Lahn und ihren Nebenflüssen, im Harz und an einigen Stellen des Thüringer Waldes vorkommend. Infolge seiner auffallenden Farbe, seiner Reinheit und verhältnismäßig leichten Reduzierbarkeit die Basis der alten, primitiven Eisenindustrie; auch heute noch ein gesuchtes Erz, das namentlich vor dem Kriege aus fast allen europäischen und vielen außereuropäischen Ländern importiert wurde (Spanien, Nordafrika).

Brauneisenerz, wasserhaltig, etwa von der Formel $\text{FeO}(\text{OH})$, meist durch phosphorsauren Kalk verunreinigt, das vielgestaltigste Erz, geologisch

das jüngste, als Raseneisenerz noch jetzt entstehend, als Zersetzungsprodukt der vorgenannten Erze vielfach am Ausgehenden von Erzlagern vorkommend. Wichtige Formen sind der braune Glaskopf, das weiche („mulmige“) Erz Oberschlesiens, die Minette in Lothringen (Becken von Diederhofen, von Longwy, Briey und Nancy), das oolithische Erz des nördlichen Mitteldeutschlands. Leicht reduzierbar, aber am wenigsten eisenhaltig von allen genannten Erzen.

Die Basis der in den 20 Jahren vor dem Kriege rapide wachsenden deutschen Eisenindustrie war hauptsächlich die weiche Minette + hartem, reinem schwedischem Magnetit + Rot- und Brauneisenstein aus Spanien. Zurzeit ist von einer Einheitlichkeit nicht mehr die Rede. Vor dem Kriege bezogen wir 25 bis 35 Millionen Tonnen Minette mit rund 35 Proz. Eisen aus Deutsch-Lothringen und Luxemburg, aus anderen einheimischem Erz gewannen wir etwa 1 Million Tonnen Eisen, der Rest war Import, namentlich aus Schweden, Spanien und in wachsendem Maße Frankreich.

Neben diesen Mineralien werden in geringeren Mengen noch Kiesabbrände und eisenreiche Schlacken verwendet. Schwefelkies (FeS_2) geht beim Rösten in rotes, pulverförmiges Eisenoxydoxydul (Fe_3O_4 , vgl. Magnetit) über („purple ore“), das sich vorzüglich zur Eisenbereitung eignet, wenn es ganz schwefelfrei und frei von Kupfer und Zink ist. Das ist aber selten der Fall: Kupfer wird dem Abbrand, falls der Prozentgehalt hoch ist, entzogen (vgl. Kupfer), Schwefel ist aber meist noch zu 1 bis 3 Proz. enthalten. Aus früheren Zeiten findet man an manchen Stellen große Mengen stark eisenhaltiger Schlacke, die zur Eisenherstellung benutzt werden können, auch verwertet man eisenhaltige Schlacken von der Stahlherstellung. Doch sind die Schlacken als Silikat (meist Eisen-Kalk-Aluminium-Silikat) recht schwer reduzierbar.

Während die obige Einteilung rein mineralogisch-chemisch ist, kann man auch unterscheiden: phosphorarmes Erz (Magnetit, von dem allerdings auch manche schwedische Vorkommen stark apatithaltig sind, Spat- und Roteisenstein) und phosphorreiches, hauptsächlich Brauneisenstein. Eine andere Klassifikation, die für den Eisenhüttenmann wichtig ist, ist die nach der Art der verunreinigenden Gangart, die die Schlacke liefert: kieselige, kalkige und tonige Erze. Da eine geeignete Schlacke die drei Komponenten Aluminiumoxyd, Calciumoxyd und Kieselsäure enthält, muß der Hochöfner alle drei Erzarten mischen, um eine Schlacke von richtigem Schmelzpunkt zu erhalten. Eventuell muß er dem Erz „Zuschläge“ zusetzen, meist Kalk. Arbeitet man auf phosphorhaltiges Roheisen („Thomaseisen“) hin, so wird ein Gehalt des Kalkes an Phosphat nicht ungern gesehen. Ist das Werk in der glücklichen Lage, alle drei Erzarten zur Verfügung zu haben (wie z. B. die Hütten am und nördlich vom Harz in nächster Nähe der Hochöfenwerke!), so spricht man von „selbstgehender“ Beschickung oder von selbstgehendem „Möller“.

Deutschland hat seine Eisenindustrie mit ärmeren Erzen groß gemacht als England und namentlich die Vereinigten Staaten, wo Erze mit weniger als 45 bis 50 Proz. Eisen als arm gelten und vielfach nicht gefördert wurden, während wir schon 30 Proz. Erz in großen Mengen verwenden, dabei allerdings einen viel größeren Schlackenanstfall haben als die amerikanischen Eisenwerke.

Die Erze werden unter Umständen noch durch besondere Behandlung hochofengerecht gemacht. Von Röstung ist bereits beim Magnetit und Eisenspat die Rede gewesen. Die naheliegende Anreicherung des Erzes durch magnetische Aufbereitung wird selten ausgeübt, da sie bei einem solchen Massenartikel wie Eisenerz zu teuer werden und nicht lohnen würde. Wohl aber werden stark tonhaltige Erze des öfteren durch Waschen und Schlämmen (d. h. nasses Trennen nach dem spezifischen Gewicht) weitgehend vom Ton befreit, weil der Ton zu leicht schmilzt und den Hochofengang stören würde. Da die Luft unter starkem Druck in den Hochofen eingepreßt wird, darf das Erz und der Koks nur zum kleinen Teil pulverförmig oder kleinstückig sein, sonst würden die oben an der „Gicht“ austretenden Gase zu viel „Gichtstaub“ mitnehmen. Darum werden feinpulverige Erze durch Pressen oder Sintern stückig gemacht („Brikkettieren“ oder „Agglomerieren“). Vgl. S. 190.

Zum „Möller“ gehört neben Erz und eventuell Zuschlag vor allem guter Hüttenkoks. Dieser wird in eigenen Kokereien aus Steinkohle von mittlerem geologischen Alter hergestellt. Er muß fest sein, damit er nicht beim Niedergehen der Beschickung im Hochofen zu Grus zerrieben wird, er muß porös sein, damit er von der eingepreßten heißen Luft, dem „heißen Wind“, leicht zu Kohlenoxyd verbrannt werden kann, er muß schließlich möglichst arm an Asche und an Schwefel sein: die Asche muß verschlackt werden, der Schwefel verunreinigt das Eisen, indem sich FeS bildet, wenn man nicht große Mengen Kalk zusetzt, die aber direkt und indirekt Kosten verursachen; schließlich soll der Koks nicht naß sein. Die letzten drei Bedingungen können nur teilweise erfüllt werden; denn beim Verkoken nimmt, weil ja dabei etwa 20 Proz. flüchtige Bestandteile aus der Steinkohle entweichen, der Gehalt an Asche und auch an Schwefel zu. Da ferner der glühende Koks beim Ausstoßen aus den Kokskammern meistens abgelöscht wird, ist auch ein Wassergehalt nicht zu vermeiden; neuerdings versucht man, um die gesundheitsschädliche und unwirtschaftliche Bildung von Wassergas beim Ablöschen zu vermeiden, in geschlossenen Kammern mit indifferenten Gasen, wie Stickstoff, abzukühlen und die dabei entwickelte Wärme unter Dampfkesseln zu verwerten.

Eine moderne Kokerei besteht aus einer großen Zahl von hohen, schmalen Silikakammern von etwa 10 t Fassungsraum, die von oben beschickt und seitlich beheizt werden, entweder durch einen Teil der beim Verkoken entweichenden Gase oder mit billigerem Hochofengas. Die flüchtigen Bestandteile, Gas, Teer, Wasser, entweichen oben und werden sorgfältig aufgefangen und geschieden. Aus dem Gaswasser wird das Ammoniak zur Herstellung von Ammonsulfat ausgetrieben, der Teer wird in großen Kolonnen fraktioniert destilliert und in Leichtöl, Mittelöl, Schweröl, Naphthalin und Anthrazen getrennt¹⁾.

¹⁾ 1 t Rohkohle mit 20 Proz. Flüchtigem und 5 Proz. Asche gibt durchschnittlich 750 kg Koks, 2,5 kg Ammoniak, 25 kg Teer, 4,5 kg Benzol und 300 cbm Gas.

Diese wertvollen Stoffe dienen als Treibmittel oder werden in den großen Farbstoffabriken zu Farben, Arzneimitteln, Riechstoffen und dergleichen verarbeitet. Das Koks gas mit 3500 bis 4500 W.-E. pro Kubikmeter wird im Rheinland kilometerweit fortgeleitet (Gasfernversorgung), soweit es nicht in der Kokerei und zur Stahlerzeugung gebraucht wird.

Der Hochofen.

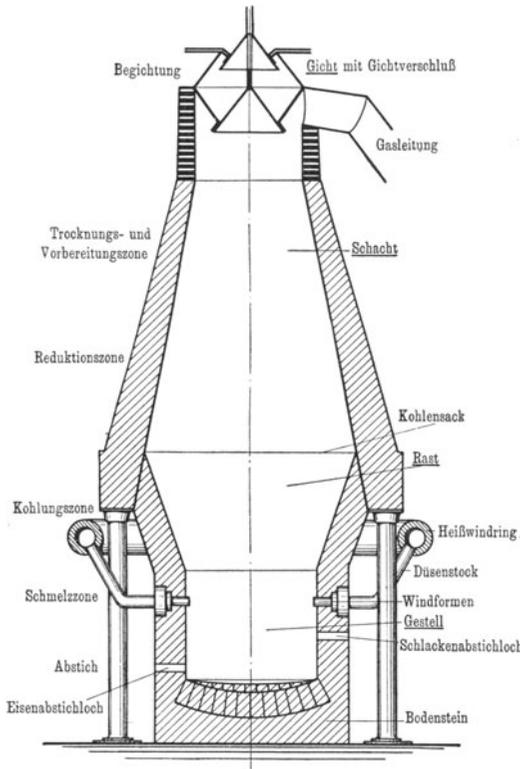
Die ersten Entwicklungsstufen waren Gruben im Erdreich an windigen Stellen; ein Loch befand sich oben zum Beschicken, ein anderes unten an der Windseite zum Eintritt des natürlichen Luftzuges; später baute man niedrige Öfen mit künstlichem Luftzuge (Blasebalg oder später durch Wasserräder betriebene Gebläse). Der Hochofen ist ein Schachtofen, d. h. seine Hauptausdehnung geht in die Vertikale; die Höhe eines modernen Hochofens ist 20 bis 30 m; er ist ein feindurchdachtes, technisches Kunstwerk, ein kostspieliges Objekt, das man dauernd in Betrieb hält, solange das Gemäuer es erlaubt, wenn nicht wirtschaftliche oder politische Ereignisse seine Stilllegung nötig machen. Jetzt geht der Möller zum Hochofen, während früher der kleine, rasch abgebrochene und rasch wieder aufgebaute Ofen dem Eisenerz und der Holzkohle nachwanderte. Ein moderner Hochofen ist von Winderhitzern und Gasreinigern umgeben wie ein Fürst von seinen Trabanten; mit den Lagern für Erz und Koks, den Hängebahnen und Aufzügen, den Maschinenhallen nimmt er ein großes Areal ein und stellt einen komplizierten Betrieb dar.

Da der Möller beim Indietiefgehen durch die Wärmeausdehnung und auch die einsetzende Reduktion sowie die Kohlung des Eisenschwammes an Volumen zunimmt, in größerer Tiefe aber durch Verbrennen der Kohle und durch das einsetzende Schmelzen wieder stark abnimmt, besteht der Ofen aus zwei mit den breiten Basen aneinanderstoßenden Kegelstumpfen, die man wegen ihrer verschiedenen Wärmeausdehnung voneinander unabhängig, etwas gegeneinander beweglich macht. Der höhere, obere Kegelstumpf setzt sich nach oben in einem Zylinder fort, der die Aufgabeebene, die „Gicht“ trägt. Am Fuße des unteren, kürzeren Kegelstumpfes wird der heiße Wind mit Hilfe vieler Düsen eingeführt. Da die Düsenköpfe trotz intensiver Wasserkühlung öfters erneuert werden müssen, ist oberhalb der Eintrittsstellen, der sogenannten „Formenebene“, eine Ringleitung um den Ofen gelegt, von der sich die Windzuführungen nach unten abzweigen. Unterhalb der Formenebene setzt sich der Ofen in einen zylindrischen Teil fort, in dem sich die flüssige Schlacke von dem fast dreimal so schweren flüssigen Eisen trennt. In diesem Teile befinden sich in entsprechender Höhe zwei Öffnungen zum Ausfließen der Schlacke und zum Abstechen des Eisens. Die Öffnungen sind mit Tonpfropfen verschlossen, die durch Stoßen mit Stangen entfernt werden. Nach dem Ausfließen werden die

Öffnungen mit der Stopfmaschine, die mit Hilfe von Preßluft Ton einschleudert, wieder verschlossen.

Die Fig. 25 gibt einen Hochofen halbschematisch wieder; die Bezeichnungen der einzelnen Teile sind auf der rechten, die Vorgänge im Ofen auf der linken Seite angeschrieben. Von oben nach unten folgen: Gicht (Einfüllen, Vorbereiten = Trocknen und Auflockern des Möllers);

Fig. 25.



Hochofen.

Schacht [a) Reduktion von Erzen durch Kohlenoxyd, b) Zerfall von etwas Kohlenoxyd in fein verteilten Kohlenstoff und Kohlendioxyd, andererseits c) Einwirkung von Kohlendioxyd auf Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxyd, im untersten Teil d) Zerfall der Carbonate in Oxyde und Kohlendioxyd]; Kohlensack = weiteste Stelle des Hochofens; Rast [a) Kohlun des Eisenschwammes durch glühenden Koks und fein verteilten Kohlenstoff, b) Reduktion von schwer reduzierbaren Erzen durch glühenden Koks, c) Bildung der Schlacke, d) Schmelzen der Schlacke und des Eisens, e) Enteisung der Schlacke durch Kalk und glühenden Koks] im untersten Teil und in der Formenebene Ver-

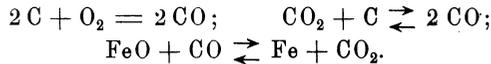
brennung des Kokes zu Kohlenoxyd; Gestell (kaum mehr chemische Umsetzungen; Trennung des Flüssigen in Schlacken- und Eisenschicht); Bodenstein.

Die Maße des Hochofens wechseln von Fall zu Fall, sie müssen den zu verhüttenden Erzen und auch dem verwendeten Feuerungsmaterial angepaßt sein. Wird viel schwer reduzierbares Erz (wie Magnetit und Silikate) aufgegeben, so muß die Rast höher sein als beim Verhütten von meist leicht reduzierbarem Erz (Minette, Rostspat usw.).

An der Gicht, wo die Gase austreten, ist die Temperatur etwa 200°, in der Mitte des Schachtes etwa 700°, steigt dann nach unten anfangs langsam an, weil die dort stattfindende Zersetzung der Carbonate Wärme verbraucht, in der Nähe der Formenebene steigt die Temperatur schneller und erreicht dort, wo der 700 bis 800° heiße Wind eintritt, 1600° und mehr. Der steigenden Temperatur entsprechend muß das Material des Ofens nach unten hin immer schwerer schmelzbar sein und muß außerdem der immer stärkeren chemischen Beanspruchung durch das flüssige Eisen und namentlich die flüssige, basische Schlacke widerstehen können. Im oberen Teil benutzt man Schamottesteine oder Eisenplatten mit dünner Schamottebekleidung, für den unteren Teil vielfach Dinassteine, d. h. fast reines SiO_2 mit wenig Bindemittel, neuerdings namentlich für den Bodenstein auch „Kohlensteine“, das sind aus Teer und Kokspulver bei Luftabschluß gebrannte Formlinge. Die Steine des Bodens müssen fest verkeilt sein wie Gewölbesteine, damit das flüssige Eisen (spez. Gew. 7,0) den Boden (spez. Gew. wenig mehr als 2) nicht emporhebt. Der untere Teil des Ofens enthält, namentlich in der Formenebene, viele, ständig von Wasser durchströmte Kühlkästen; den oberen Teil, der nicht mehr wie früher dicht eingebaut wird, kühlt man durch Luft und durch Berieselung mit Wasser. Der Wasserverbrauch eines modernen Hochofens beträgt mehrere Kubikmeter pro Minute, d. h. so viel wie der einer mittelgroßen Stadt.

Der Möller wird bei modernen Hochöfen aus Silos oder Füllrumpfen in 10 cbm fassende Kübel geladen, die auf Hängebahnen zur Ofensohle rollen und durch einen Schrägaufzug auf die Gicht gehoben werden. Abwechselnd wird mit Erz (+ Zuschlag) und mit Koks begichtet. Füllen, Aufziehen und Entleeren geschieht mehr oder weniger automatisch. Beim Einfüllen darf nur wenig Gas entweichen, da dieses infolge seines CO-Gehaltes giftig und brennbar, also aus letzterem Grunde wertvoll ist. Die Einrichtungen, um das Entweichen von Gas zu verringern, sind doppelte Trichter oder bewegliche, abgedichtete Glocken. Der Gasaustritt kann je nach der Abschlußvorrichtung zentral oder (wie in der Figur) seitlich erfolgen. Die chemischen Vorgänge, die sich beim Absinken des Möllers und beim Aufsteigen des Gases abspielen, sind auf S. 149 kurz aufgezählt und ungefähr lokalisiert worden. Eine genaue Trennung und Lokalisation ist natürlich nicht möglich. Es handelt sich um viele, zum Teil komplizierte Gleichgewichte, die sich übereinander lagern.

Zu bemerken ist, daß die Reduktion der Erze in Stufen erfolgt: Fe_2O_3 bzw. $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, daß ferner die vorteilhaftere, indirekte Reduktion durch CO bei normalem Möller vorwiegt, die direkte durch glühenden Koks hauptsächlich bei ungeröstetem Spat (wegen seines erst bei hoher Temperatur erfolgenden CO_2 -Verlustes), bei stückigem Magnetit, natürlichen Eisensilikaten und eisenhaltigen Schlacken notwendig ist. Alle Reaktionen sind mehr oder weniger umkehrbar; die hauptsächlichsten sind:



Die auf S. 97 angegebenen Zahlen für CO und CO_2 verschieben sich im Hochofen ein wenig zugunsten des CO, da der Gesamtdruck beider Gase wegen des hohen Stickstoffgehaltes der eingeblasenen Luft nicht 1 Atmosphäre, sondern nur etwa $\frac{1}{4}$ Atmosphäre beträgt; daneben komplizieren sich die Verhältnisse durch Übereinanderlagerung verschiedener Gleichgewichte und durch die bei tieferen Temperaturen stets auftretenden Verzögerungserscheinungen. Selbstverständlich ist die Reaktion $\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$ unerwünscht, weil sie zum Verschlacken von Eisenoxyd führen kann oder einmal durch CO reduziertes Oxyd nochmals durch Kohlenstoff reduziert werden müßte. Man kann die Oxydation des Eisens dadurch hintanhalten, daß man die CO-Konzentration hoch hält und das zur Oxydation befähigte CO_2 entfernt (durch Fortblasen). Der Zerfall von CO in C und CO_2 kann bei tieferen Temperaturen eintreten; er gibt, wenn er in größerem Umfang auftritt, zu schweren Störungen Anlaß. Der genannte Umsatz kann Überhand nehmen, wenn CO bei tieferen Temperaturen (etwa 500°) mit fein verteiltem Eisen als Katalysator zusammentrifft. Alsdann kann der fein verteilte Kohlenstoff die Beschickung verstopfen, so daß der heiße Wind schlecht hindurch kann; dadurch sinkt die Temperatur und das Übel wächst, die Gicht kann „hängen bleiben“. Abhilfe ist stärkere Begeichtung mit Koks und Zuführung von mehr und heißerem Wind. Im einzelnen sind die komplizierten Gleichgewichte zwischen C, CO, CO_2 , FeO und Fe noch weniger geklärt, als man nach ihrer Wichtigkeit und der auf ihr Studium verwandten Mühe annehmen sollte.

Um wie große Mengen es sich bei dem Stoffwechsel eines modernen Hochofens handelt, geht aus folgenden Zahlen hervor: aus rund 800 t Erz + Zuschlag und 400 t Koks werden in 24 Stunden (selbstverständlich in fortlaufendem Tag- und Nachtbetrieb) rund 300 t Roheisen erschmolzen, wobei die gleiche Menge Schlacke abfällt; dazu müssen 1,6 Millionen cbm Luft = 2000 t eingeblasen werden. Von den durch den Hochofen gehenden Massen ist also, was von vornherein kaum erwartet wird, die Hauptmenge Luft, die durch Großgasmaschinen oder Turbogebälge mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 30 m pro Sekunde eingepreßt wird. Zu obigen Massen kommen noch gewaltigere Mengen Kühlwasser.

Die Wärmebilanz eines Hochofens ist etwa folgende:

Von der im ganzen umgesetzten Wärme werden verbraucht		Proz.
zur Reduktion von Eisen		40
„ „ „ Mangan, (Blei), Phosphor, Silicium		5
„ Austreibung „ Wasser		4
„ „ „ Kohlensäure		4
mit der Schlacke und dem Eisen gehen fort		11
„ dem Gichtgas „ „		10
„ „ Kühlwasser „ „		10
durch Strahlung und Leitung gehen verloren		16

Die mit dem Gichtgas und mit der Schlacke fortgehende Wärme ist fast ganz verloren, vollständig die mit dem Kühlwasser und die durch Strahlung und Leitung fortgehende Wärme, während die Wärme des Roheisens fast immer ausgenutzt wird, ebenso die durch unvollständige Ausnutzung des Brennstoffes im Gichtgas enthaltene Energie, die in den 40 Proz. zur Reduktion des Eisens aufgewendeten steckt. Man sieht, daß die für den eigentlichen Zweck, die Erschmelzung von Eisen aus dem Erz, verbrauchte Wärme nur etwa die Hälfte ausmacht.

Erzeugnisse des Hochofens.

A. Gichtgas.

Das entweichende Gas muß noch erhebliche Mengen CO enthalten, sonst würde sich aus $\text{Fe} + \text{CO}_2$ unter Oxydation des Eisens CO nachbilden, ferner friert das Gleichgewicht zwischen C, CO und CO_2 im normalen Hochofenbetrieb bei rund 600° fest, so daß das Verhältnis zwischen CO und CO_2 etwa 2:1 bleibt. Frühere Versuche, den Brennstoff durch höhere Bauart der Öfen besser auszunutzen, mußten scheitern. Während man das Gichtgas früher ungenutzt entweichen ließ, nutzt man jetzt seine Verbrennungswärme (etwa 700 bis 800 Wärmeeinheiten pro Kubikmeter) so gut wie vollständig aus, teils für den Hochofenbetrieb, teils durch Verwendung außerhalb des Werks. Pro Tonne Eisen werden ungefähr 4500 cbm Gichtgas entwickelt, es handelt sich also um Riesensmengen und ein Hochofen ist im Grunde ein Generatorofen, in dem ein Teil des Generatorgases zur Reduktion von Eisenoxyd ausgenutzt wird.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des trockenen Gichtgases eines Kokshochofens ist: Stickstoff 60 bis 65 Proz., Kohlenoxyd 23 bis 26 Proz., Kohlensäure 10 bis 14 Proz., Wasserstoff und Methan 2 bis 3 Proz.; die Mengen Wasserdampf, die dabei nicht aufgeführt sind, wechseln. Ferner reißt der Luftstrom stets kleine Teilchen der Begichtung, also hauptsächlich abgeriebene Stückchen Erz und Koks, mit; auch in der Hitze flüchtige Stoffe, wie Zinkoxyd, kleine Mengen von Alkalisalzen können im „Gichtstaub“ enthalten sein. Die Menge des Gichtstaubes wechselt mit der Zerreibbarkeit des Möllers und mit seiner Feinstückigkeit. Es handelt sich auch hierbei um sehr große Mengen (5 bis 10 g pro Kubikmeter, also bei 300 t Durchsatz am Tage um durchschnittlich $300 \times 4500 \times 10 \text{ g} = 13,5 \text{ t!}$).

Der Staub muß vollständig entfernt werden, wenn man das Gas in Gasmaschinen verbrennt, denn die harten Teilchen würden die Zylinder schnell ausschleifen, aber auch bei dem zum Vorheizen des Windes dienenden Anteil muß das Gas weitgehend entstaubt werden, da der Wärmeaustausch durch Staubablagerung verschlechtert wird und Gefahr besteht, daß die (saure) Ausmauerung der Winderhitzer durch das basische Eisen- und Calciumoxyd des Staubes seinen Schmelzpunkt erniedrigt und beim „Heißblasen“ (s. unten) zum teilweisen Schmelzen kommt.

Man unterscheidet Naß- und Trockenreinigung des Gichtgases. Die einfachste, aber unwirksamste Art ist eine primitive Trockenreinigung: wenn die Bewegungsrichtung des strömenden Gases von abwärts nach aufwärts wechselt, folgt der schwere Staub nicht genügend schnell und setzt sich in „Staubsäcken“, die sich von Zeit zu Zeit selbsttätig entleeren, ab (vgl. Fig. 23, S. 117: Reinigung der Röstgase vom Flugstaub). Neuerdings filtriert man die etwas abgekühlten Gase durch dichte Leinwandschirme, die durch Rütteln von Staub wieder zu befreien sind; der Nachteil der Methode ist ziemlich großer Energieverbrauch, da mit stärkeren Zug gearbeitet werden muß. Daneben sind zwei Naßreinigungsverfahren im Gebrauch: man läßt die Gase unten in Türme eintreten, die mit hölzernen Hürden ausgelegt sind, über die von oben Wassertropfen herabrieseln; oder man zentrifugiert das Gas mit eingespritztem Wasser in einem Doppelzylinder. Das Wasser ist nach dem Klären wieder verwendbar, der Staub wird brikettiert oder agglomeriert und wandert wieder in den Hochofen.

Ein Teil des entstaubten Gases wird in Winderhitzer, dem sogenannten „Cowperturm“ verbrannt. Das sind 20 bis 25 m hohe, 6 bis 8 m weite Türme mit Blechmantel und Schamotteauskleidung. Bis auf einen kleinen kreis- oder ellipsenförmigen Schacht ist der Turm mit einem Gitterwerk von Schamottesteinen ausgefüllt, den Abschluß bildet eine leere halbkugelförmige Haube. Das Gichtgas tritt unten in den Schacht ein, saugt dabei Luft an, und das Gemisch verbrennt in dem Schacht und der Haube. Die heißen Abgase schlagen, von einer Esse angesaugt, durch das Gitterwerk und erhitzen es auf über 1000°, eventuell wird ihre Abhitze und ihr CO₂-Gehalt noch ausgenutzt. Nach einiger Zeit wird umgeschaltet, kalter Wind eingepreßt, der sich in dem Gitterwerk auf 700 bis 800° erwärmt und durch die Ringleitung auf kürzestem Wege in den Hochofen geht; währenddessen wird in einem zweiten Cowper heiß geblasen. Da das Kaltblasen doppelt so rasch geht als das Heißblasen, müssen zu jedem Hochofen drei Cowper gehören; da aber durch Reinigung oder Reparatur leicht einer ausfällt, sind in modernen Betrieben jedem Ofen meist fünf Winderhitzer beigesellt.

Die Einführung von heißem Wind spart Kohlen und hat erst den modernen Großbetrieb auf dem Hochofenwerk erlaubt. Früher benutzte man eiserne Winderhitzer, die sich aber wegen ihres stärkeren Ver-

schleißes und des kleineren Wärmehalts nicht bewährt haben (vgl. die Wirkung eines eisernen und eines Kachelofens).

Ein weiterer Teil des Gichtgases betreibt die Gebläsemaschinen und die Schrägaufzüge; der Rest wird in Gasmaschinen zur Herstellung von Elektrizität verwendet, die an die Nachbarschaft abgegeben werden kann. Wo es der niedrige Heizwert des Gichtgases erlaubt, wird es im eigenen Betriebe verwendet, doch ist seine Verbrennungswärme, z. B. zum Beheizen von Siemens-Martinöfen und Tiegelöfen (s. S. 165, 167), nicht ausreichend. Wo eine Kokerei mit dem Hochofenwerk verbunden ist, kann man das Gichtgas zum Verkoken verbrauchen und das energiereiche Koksgas für das Stahlwerk.

B. Hochofenschlacke.

Auf 1 t Roheisen fällt bei den in Deutschland verhütteten Erzen durchschnittlich 1 t Schlacke ab, für die man zwar einige Verwendungsarten gefunden hat, von der aber von früher her noch riesige Halden bei allen Hochofenwerken vorhanden sind. Bei den modernen Hochöfen fließt ein Teil der Schlacke ständig ab, außerdem wird vor dem Ablassen des Eisens stets Schlacke abgestochen. Eisenarme „gare“ Schlacke ist graublau oder grünlich, eisenhaltige vom „Rohgang“ schwarz und spezifisch schwer. Die Zusammensetzung der Schlacke wechselt etwas nach dem Möller, der erblasenen Eisenart und der Temperatur des Hochofens. Bei weißem Roheisen ist der Schmelzpunkt der Schlacke tiefer als bei grauem, bei Spiegeleisen und Ferrosilicium (s. u.). Im ganzen soll der Schmelzpunkt der Schlacke mit dem des Eisens ungefähr zusammenfallen. Im Hochofen schützt die Schlacke die flüssigen Eisentröpfchen vor der Oxydation durch den heißen Wind, wenn sie aus der Rast durch die Formenebene ins Gestell absinken; denn dort ist in dem sonst auf Reduktion zugestellten Hochofen Gelegenheit zur Oxydation gegeben, die nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Die den Schmelzpunkt bestimmende Zusammensetzung der Schlacke muß also der Zusammensetzung des im Hochofen erblasenen Eisens angepaßt sein. Man kann sich die Schlacke aus den drei Komponenten SiO_2 , CaO und Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , zusammengesetzt denken, wo CaO teilweise durch Magnesium- oder Manganoxyd, MgO und MnO , ersetzt sein kann; dazu kommen noch mehrere Prozente Calciumsulfid, CaS , was wichtig ist, da der aus dem Koks stammende Schwefel im Eisen stets unerwünscht ist und nur durch Anwesenheit von viel CaO im Möller in die Schlacke gedrängt wird. Man hat versucht, die riesigen Mengen Schwefel zu gewinnen, die Jahr für Jahr unnütz auf die Schlackenhalde wandern oder bei der Verwendung der Schlacke stören können (pro Hochofen und Tag bis 6 t!) und deren Gewinnung uns die Einfuhr von großen Pyritmengen (s. S. 109) ersparen würde, doch hat man noch wenig Erfolg gehabt.

Die Zusammensetzung der Schlacke stellt man in einem Dreiecksdiagramm dar mit den drei Ecken CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , den binären Verbindungen

und Gemischen auf den Seiten, den ternären in der Mitte. Die Schmelzpunkte trägt man senkrecht dazu im Raume auf und erhält ein Gebirgsmodell mit hohen Spitzen an den Ecken (Schmelzpunkt von CaO 2570⁰, von Al_2O_3 2050⁰, SiO_2 etwa 1650⁰), Einsenkungen in der Mitte der Kanten (Schmelzpunkte der binären Verbindungen) und komplizierten Berg- und Talbildungen im Innern. Für den technischen Gebrauch projiziert man die Schmelzisothermen auf die Grundfläche und erhält so ein übersichtliches Zusammensetzungs-Schmelzpunkts-Diagramm, aus dem der Hochöfner Schlüsse über die beste Auswahl des Möllers ziehen kann.

Man unterscheidet saure und basische Schlacke, doch sind die Unterschiede in der prozentualen Zusammensetzung nicht bedeutend: man kann grob mit 30 bis 40 Proz. SiO_2 , 10 bis 18 Proz. Al_2O_3 , 40 bis 50 Proz. $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO}$ (letztere beiden unbedeutend) und 1 bis 5 Proz. CaS rechnen. Das Al_2O_3 kann als Base (in den Silikaten) und als Säure (im Calciumaluminat) fungieren: es ist „amphoter“¹⁾, das Fe_2O_3 nicht (vgl. S. 218, Herstellung von Al_2O_3 aus Bauxit!).

Die saure (also kalkärmere) Schlacke ist vor dem Erstarren fadenziehend („lange“ Schlacke), die basische, kalkreichere nicht („kurze“ Schlacke).

Aus der sauren stellt man durch Zerstäuben „Schlackenwolle“ her, eine filzige Masse, die als Wärmeschutz für Dampfrohre u. dgl. Verwendung findet; auch kann man sie zum gleichen Zweck zu bimssteinähnlicher „Schaumslag“ verblasen. Al_2O_3 -reiche Schlacke gießt man in kubische Formen, um den Inhalt nach sehr langsamer Abkühlung als Pflastersteine zu verwenden. Andere Schlackenarten benutzt man als Schotter zum Wegebau und als Packung auf Eisenbahngleisen, ferner statt Kies oder Kleinschlag als Zusatz zum Zement (Beton). Durch Einfließenlassen in bewegtes Wasser erhält man granuliert Schlacke oder Schlackensand, der meist mit Kalkzusatz zu Mauersteinen verschiedener Art verarbeitet wird. Die wichtigste Verwendung ist die zu Zement. Aus Hochofenschlacke und Kalkstein wird nach dem Mischen durch Brennen bis zum Sintern (s. Zementdarstellung) ein billiger Zement hergestellt, der mit etwa der halben Gewichtsmenge basischer granulierter Schlacke vermahlen wird („Eisenportlandzement“), oder man mischt basische, granuliert Schlacke und echten, aber besonders kalkreichen Portlandzementklinker und mahlt das Gemisch fein (Hochofenzement). Dabei erspart man also das Brennen der Schlacke, das ja schon im Hochofen besorgt ist. Zement ist wie Hochofenschlacke aus den drei Komponenten SiO_2 , CaO , Al_2O_3 aufgebaut, aber kalkreicher. Die verschiedenen Arten Schlackenzement haben sich, nicht ohne Kampf seitens der Portlandzementfabriken, durchgesetzt und bewährt.

C. Das Roheisen.

(Vgl. die kurze Übersicht über die Entwicklung der Eisenherstellung S. 143.)

Das Hauptprodukt des Hochofens, das Roheisen, wird, seit man die Regulierung der Temperatur durch Einblasen von mehr oder minder

¹⁾ ἀμφότερος = amphoteros = zweiseitig.

heißem Wind von verschiedener Pressung sicher in der Hand hat, und im Gegensatz zu früher die verschiedensten Erzarten mischt, in außerordentlich mannigfaltiger Gestalt gewonnen.

Früher unterschied man nach der Art der Bindung des Kohlenstoffs (die gebundene Menge war kaum verschieden!) hauptsächlich zwei Arten Roheisen: weißes, in dem der Kohlenstoff nicht sichtbar, sondern als Carbid, Fe_3C , chemisch gebunden ist, und graues, das den Kohlenstoff als mehr oder minder große Graphitkristalle in elementarer Form ausgeschieden enthält. Starker Siliciumgehalt verdrängt den Kohlenstoff aus seiner chemischen Bindung, außerdem befördert langsame Abkühlung die Entstehung des stabilen Systems Eisen-Graphit gegenüber dem metastabilen Eisen-Carbid. Graues Roheisen wird hauptsächlich zu Gießereizwecken, weißes zur Herstellung von Stahl und Schmiedeeisen gebraucht. Da aber die Herstellung von Stahl, d. h. von P- und S-freiem, C-armem Eisen nach recht verschiedenen Methoden geschieht und jede anders zusammengesetzte Roheisen voraussetzt, unterscheidet man besser nach der Verwendungsart Puddelleisen, Thomaseisen, Bessemerisen, Gießereiroheisen u. dgl. Daneben werden Spezialitäten angefertigt: ein P- und S-armes, hochwertiges Roheisen heißt nach dem hauptsächlichsten Rohmaterial, dem blutroten Roteisenstein, Hämatit¹⁾, manganreiches Eisen wird nach den mit steigendem Mangangehalt immer mehr auftretenden Kristallen mit scharfem Bruch und spiegelnden Flächen „Spiegeleisen“ genannt, mit höherem Mangangehalt Ferromangan oder Manganeisen; enthält das Eisen neben viel Mangan auch viel Silicium, so spricht man von Silicospiegel.

Die folgende Tabelle gibt Durchschnittsanalysen der gängigen Eisensorten:

	Charakter	Proz. C	Proz. Si	Proz. Mn	Proz. P	Proz. S
Hämatitroheisen . . .	grau	3,5-4,5	2-4	0,5-1	0,05-0,10	0,01-0,03
Gießereiroheisen . . .	grau	3-4	1-4	0,3-1	0,5-1	0,04
Thomasroheisen . . .	weiß	3-4	0,2-0,8	1-2	1,8-2	0,1
Bessemerroheisen . . .	weiß	3-4,5	1-2	2-4	0,1	0,03
Spiegeleisen	—	4-5	0,3-0,5	6-30	0,1	wenig
Ferromangan	—	5-7	0,5-1,5	höher	0,2-0,4	0,01
Ferrosilicium	—	1-2	8,5-15	1-2	0,1	0,02

Direkt zu verwenden ist Roheisen höchstens als Zusatz zu manchen, mechanisch nicht hoch beanspruchten Gußeisenarten; für alle anderen Zwecke muß möglichst aller Schwefel, von Ausnahmefällen abgesehen (Gußeisen!) auch aller Phosphor und der größte Teil des Kohlenstoffs durch Oxydation („Frischen“) entzogen werden; dabei büßt das Eisen auch einen großen Teil des Mangans ein, das an sich das Eisen eher verbessert, beim Frischen aber, da es unedler als das Eisen ist, vor dem Eisen oxydiert wird, also das Eisen vor Oxydation schützt. Da Silicium

¹⁾ αἷμαρ = haimar = Blut.

wesentlich, Mangan etwas schwerer reduzierbar ist als Eisen, ist der Kohlenstoffverbrauch bei der Erzeugung von weißem Roheisen geringer, die tägliche Produktion größer als beim Erblasen von grauem Roheisen, von Spiegeleisen oder höher siliciertem Eisen, wie die folgende Tabelle, die wieder nur grobe Durchschnittswerte angeben kann, zeigt.

Eisenart	C-Verbrauch pro 100 kg Fe kg	Eisen- produktion
Puddel-, Thomas-, Martineisen. . .	90—110	= 1 gesetzt
Gießereiroheisen .	105—120	0,7
Spiegeleisen . . .	110—130	0,55
Ferromangan . . .	225—300	0,50
Ferrosilicium . . .	250—350	0,35

Phosphor macht das Eisen zwar leichtflüssig, so daß es die Formen gut ausfüllt, aber macht es schon in der Kälte brüchig mit fein kristallinischem, weißem Bruch („Kaltbruch“), so daß ein Phosphorgehalt über 0,6 Proz. in Fertigwaren nur bei nicht beanspruchten Gußstücken, speziell bei Kunstguß zulässig ist; Schwefel macht das Eisen ebenfalls spröde, es bricht namentlich in Rotglut leicht („Rotbruch“), daneben befördert Schwefelgehalt die Bildung von Blasen und von Lunkern, d. h. Vertiefungen im Guß wegen der starken Volumverminderung beim Erstarren. Ein gutes Gegenmittel gegen Schwefel ist Mangan, das mit dem Schwefel leicht Mangansulfid, MnS , bildet, das in die Schlacke geht. Graphitausscheidung macht das Eisen weicher, Silicium macht das Eisen an sich härter, wirkt aber der chemischen Bindung des Kohlenstoffs entgegen, so daß die Bildung des noch härteren Carbids gehemmt wird. In der umgekehrten Richtung wirkt Mangan, das Carbidbildung begünstigt, aber beim Gießen leicht zum Schwinden führt. Man muß also, je nach der Verwendungsart, die Prozentgehalte an Gesamtkohlenstoff, Graphit, Mangan, Silicium, Schwefel und Phosphor abgleichen, was meist durch Mischen verschiedener Roheisenarten („Gattieren“) geschieht.

Da die Zusammensetzung des Roheisens von Abstich zu Abstich etwas wechselt, man aber für die Weiterverarbeitung bequemer mit Eisen von konstanter Zusammensetzung zu tun hat, schaltet man zwischen Hochofen und Gießerei bzw. Stahlwerk Sammelbehälter ein, die sogenannten „Mischer“. Das sind große zylinder- oder birnenförmige Gefäße mit einer Öffnung zum Eingießen des flüssigen Roheisens und einer zweiten zum Ausgießen. Der Mischer wird meist hydraulisch bewegt: durch Abrollen auf einer halbkreisförmigen Unterlage („Rollmischer“) oder durch Kippen („Kippmischer“). Diese Mischer haben in den letzten 20 Jahren immer mehr an Wichtigkeit gewonnen, sie werden immer größer gebaut, jetzt schon bis 1500 t, und erhalten immer neue Aufgaben: Aufnehmen der Abstichprodukte mehrerer Hochofen, Entschwefeln und zum Teil auch weiteres Vorfrischen des Roheisens. Der

Schwefel oxydiert sich unter intermediärer Bildung von MnS , das leichter als Eisen und mit ihm nicht mischbar ist, an der Luft zu SO_2 ; durch Auskleiden des Mischers mit basischem manganhaltigem Futter kann man weiteren Schwefel als MnS binden. In mit Öl oder Gichtgas geheizten Mischern oxydieren sich auch kleine Beträge weiterer Verunreinigungen. („Vorfrischen“.)

Der Mischer und manche Frischapparate (Bessemer- und Thomasbirne, teilweise auch der Siemens-Martin-Ofen) nehmen flüssiges Roheisen auf. Wird das Roheisen in festem Zustand verkauft oder weiter verarbeitet, so leitet man beim Hochofenabstich den Eisenstrom in ein unterteiltes Sandbett, das „Masselbett“, in dem der Strom sich deltaartig verteilt und seicht wird und das Eisen zu „Masseln“ von der Größe eines Schwarzbrottes erstarrt.

Der elektrische Hochofen. Der Kohlenstoff hat im Hochofen zwei verschiedene Funktionen: er reduziert das Erz und kohlt das entstandene Metall, ferner erzeugt er die hohe Temperatur, bei der erst die Reduktion einsetzen kann. Zu letzterem Zweck kann man begreiflicherweise jede Art Energie benutzen und ist nicht an den Kohlenstoff gebunden. In Schweden, wo kaum Steinkohlen gefördert werden, aber gute Erze und reiche Wasserkräfte vorhanden sind, hat man zum Heizen des Ofens mit Erfolg den elektrischen Strom verwendet: ein starker Lichtbogen, meist mit Dreiphasenstrom gespeist, erhitzt die Beschickung so weit, daß das am Lichtbogen entstehende und zugeführte Kohlenoxyd und namentlich der heiße Koks das Erz reduzieren können. Luft wird nicht eingeblasen, daher fällt der zu erhitzende Ballast an Stickstoff fort und das Gichtgas wird sehr hochwertig (2300 Wärmeeinheiten pro Kubikmeter gegen 700 bis 800 beim gewöhnlichen Hochofen). Ein Teil des oben austretenden Gases wird gebraucht, um den am meisten gefährdeten Teil des Hochofens, nämlich das Gewölbe, wo die Elektroden eintreten und der Lichtbogen entsteht, zu kühlen. Der Ofen ist fast zylindrisch gebaut, erweitert sich unter Schacht und Gestell zu dem Gewölbe, gegen das die Gase eingeblasen werden, darunter befindet sich die Rast, aus der abgestochen wird.

Die Reduktion ist hauptsächlich die direkte durch C, die indirekte durch CO beträgt $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$, weil der Temperaturabfall nach oben viel stärker ist als beim Blashochofen und das an sich an CO viel reichere Gas bald nicht mehr anpacken kann. Pro Tonne Roheisen werden etwa 350 kg Koks und 2300 Kilowattstunden gebraucht, während in einem gewöhnlichen Hochofen etwa 1100 kg Koks nötig sind.

Gußeisen. Zur Weiterverarbeitung in den Gießereien wird fast ausschließlich graues, also silicium- und graphitreiches Roheisen verwendet. In weitaus den meisten Fällen wird das Eisen, nachdem aus verschiedenen Arten (Roheisen, Stahlabfall, Späne, Gußbruch) ein für den speziellen Zweck passendes Gemisch zusammengestellt worden ist („Gattierung“), nochmals zu weiterer Reinigung umgeschmolzen. Meist benutzt man sogenannte Kuppelöfen, in die Roheisen + Koks eingefüllt und unter Einblasen von kaltem Wind niedergeschmolzen wird. Da das Gußeisen nicht nochmals gereinigt wird, muß man an den Gießereikoks noch höhere Anforderungen stellen als an den Hochofenkoks, namentlich in bezug auf den Schwefelgehalt. Die Verbrennungswärme des Koks soll im Kuppelofen möglichst weit zum Schmelzen ausgenutzt werden, darum arbeitet man auf möglichst vollständige

Verbrennung zu CO_2 hin und der Koks soll im Gegensatz zum Hochofenkoks nicht stark porös, sondern schwer verbrennlich sein. Der Kuppelofen ist fast zylindrisch, trägt in seinem untersten Viertel einen ringförmigen Windkasten, in den eine oder zwei Düsenreihen münden; darunter das Schlacken- und das Eisenabstichloch. Meist läßt man das flüssige Gußeisen in einen Vorherd fließen, aus dem es dann in die Formen gegossen wird. Die Koksmenge pro Tonne Eisen ist selbstverständlich weit kleiner als beim Hochofen; etwas Kalk muß zur besseren Verschlackung, namentlich der Koksasche, zugesetzt werden. Beim Umschmelzen wird etwas Mangan, Silicium und etwas Graphit oxydiert, während der Gehalt an Carbidkohlenstoff, Schwefel und auch Phosphor ein wenig zunimmt (Einfluß des Kokes und seiner Asche). Die Schlacken sind wesentlich eisenreicher, die Gase kohlenoxydärmer, die Wärmebilanz ist wesentlich günstiger als beim Hochofen. Handelt es sich um den Guß von großen, wertvollen Stücken, die sehr homogen sein müssen, so benutzt man öfters Flammöfen, deren wesentlicher Vorteil der ist, daß das Eisen nicht mit dem Heizmaterial in Berührung kommt, sondern nur mit der (oxydierenden) Flamme, da der Rest vom eigentlichen Ofen durch die „Feuerbrücke“ getrennt ist, ähnlich dem Puddelofen s. Fig. 26, S. 161. Der Verbrauch an Heizmaterial ist weit größer als beim Kuppelofen, aber die Reinigung von Mn, Si, C intensiver.

Das eigentliche Gießen, das Herstellen der Sandformen usw. ist kaum mehr angewandte Chemie und gehört in das Gebiet der mechanischen Technologie. Von chemischem Interesse ist der „Hartguß“, bei dem es sich darum handelt, aus ein und demselben Material ein Gußstück herzustellen, das außen hart und innen zäh ist, z. B. für stark beanspruchte Walzen. Man erreicht das bei Gußeisen von bestimmtem Kohlenstoff- und Siliciumgehalt dadurch, das man in metallene Formen gießt: infolge der hohen Wärmeleitfähigkeit der Form kühlt sich die äußerste Schale des Gußstückes schnell ab, es entsteht hartes, aber sprödes Weißisen, während es in dem langsamer abkühlenden Innenteil zu Graphitausscheidung kommt, die das Eisen weicher und zäher macht.

Stahlformguß ist eine Kombination der Methoden zur Stahlherstellung (Bessemerbirne, Martinöfen in kleinen Ausführungen, s. u.) mit den Gußverfahren. Will man Gußstücken hinterher Stahlcharakter verleihen, so kann man dem kohlenstoffreichen Gußeisen durch langsame oberflächliche Oxydation nach der Formgebung einen Teil des Kohlenstoffs durch „Tempern“ entziehen. Man verpackt die Gußstücke mit reinem Eisenoxyd in Kästen, die man längere Zeit auf helle Rotglut heizt: der Sauerstoff des Oxyds oxydiert den Kohlenstoff, soweit er nicht graphitisch ist, um so stärker, je höher und länger man erhitzt (man muß also weißes, nicht graues Eisen vergießen); nach sehr langsamem Erkalten erhält man dann Formstücke, die wie Stahl weiterbehandelt werden können (Pressen, Schmieden).

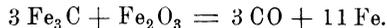
Die Darstellung des schmiedbaren Eisens.

Als obere Grenze der Schmiedbarkeit des Eisens kann man bei Abwesenheit anderer Metalle, wie Nickel, Chrom, Wolfram, etwa 1,5 bis 1,7 Proz. Kohlenstoff annehmen. Also muß dem Roheisen, um es schmiedbar zu machen, viel Kohlenstoff, ferner die ungünstig wirkenden Verunreinigungen Schwefel und Phosphor möglichst ganz, Silicium zum größten Teil entzogen werden. Das geschieht durch Oxydation („Frischen“) mittels Luft oder durch den Sauerstoff von Eisenoxyd (Fe_2O_3 oder Fe_3O_4) bzw. reinem Erz. Hierbei wird die Wärme wieder frei, die im Hochofen zum Reduzieren von Mangan, Phosphor, Silicium aufgewendet worden ist. Diese Wärme kann so groß sein, daß das Frischen des flüssigen Roheisens unter Umständen ohne Heizung durchgeführt werden kann.

Bei der Oxydation von		von 1200°	von 1500°
1 Proz. Si	zu festem SiO_2	wird ein Bad um 384°	um 360° erwärmt
1 „ P	„ „ P_2O_5	„ „ „ „ 249°	„ 222° „
1 „ Mn	„ „ MnO	„ „ „ „ 76°	„ 69° „
1 „ C	gasf. CO	„ „ „ „ 40°	„ 13° „
1 „ Fe	festem FeO	„ „ „ „ 78°	„ 55° „

Enthält das flüssige Roheisen also genügende Mengen Silicium oder Phosphor, so kann man durch Einblasen von kalter Luft in das flüssige Roheisen das Frischen durchführen, ohne von außen Wärme zuführen zu müssen. Das geschieht im Bessemer- und Thomasverfahren. Bei allen anderen Prozessen ist Heizung nötig, wobei darauf zu achten ist, daß das Roheisen keine Verunreinigungen aus dem Heizmaterial aufnimmt, es darf z. B. mit Koks oder Steinkohle nicht in Berührung kommen.

Während der Hochofen eine reduzierende Atmosphäre besitzt (außer in der Formenebene), wird beim Frischen ausschließlich oxydiert; beim Frischen mit Eisenoxyden kann natürlich Eisen aus diesen reduziert werden:



a) Herdfrischen (in Deutschland gar nicht mehr, auch in holzkohle-reichen Ländern wenig mehr im Gebrauch).

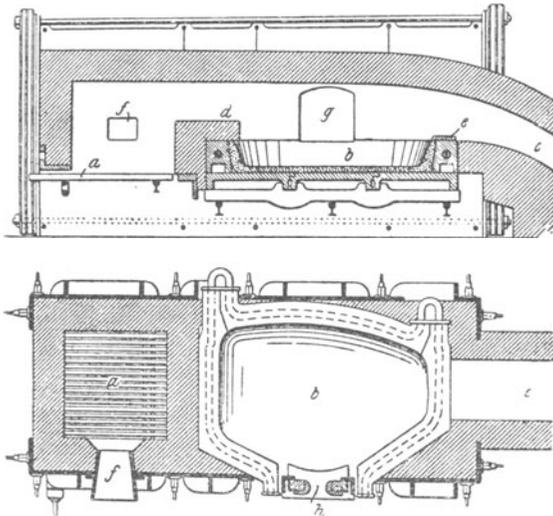
Das Roheisen wird mehrmals mit einem Holzkohlefeuer niedergeschmolzen, das abschmelzende Metall tropft durch den Luftstrom, der zum Unterhalten der Verbrennung eingeblasen wird. Man braucht viel Holzkohle und kann nur geringe Mengen Stahl oder Schmiedeeisen herstellen.

Arbeitet man auf Schmiedeeisen, so entkohlt man durch öfteres Niederschmelzen bis auf etwa 0,1 Proz. C; will man Stahl erhalten, so läßt man mehr Kohlenstoff übrig und verwendet meist ein manganreicheres Ausgangsprodukt. Phosphor und Schwefel gehen nur zum Teil in die Schlacke, man darf also von vornherein nur ein Eisen benutzen, das P- und S-arm ist (Holzkohlenroheisen). Der Abbrand (Bildung von Eisenoxyden) ist groß, die Schlacken gehen in den Hochofen. Das Produkt ist wegen der geringen Hitze des Holzkohlenfeuers, das nur mit schwach erhitztem Wind unterhalten wird, nicht flüssig, also nicht Flußstahl bzw. Flußeisen, sondern Schweißstahl bzw.

Schweißeisen und muß durch Hämmern von der flüssigen Schlacke befreit werden, sonst tritt „Faulbruch“ ein. Das an sich hochwertige Produkt hat nur noch historische Bedeutung.

b) Puddelverfahren. Es erzeugt ebenfalls Schweißstahl oder Schweißeisen, arbeitet aber mit beliebigem Brennmaterial (meistens Koks) und ist leistungsfähiger als das Frischfeuer. Das Ausgangsmaterial ist beliebiges weißes Roheisen. Der Name stammt von dem englischen Zeitwort to puddle = umrühren, weil der Badinhalt mit Haken und brechstangenähnlichen Werkzeugen von Hand umgerührt werden muß.

Fig. 26.

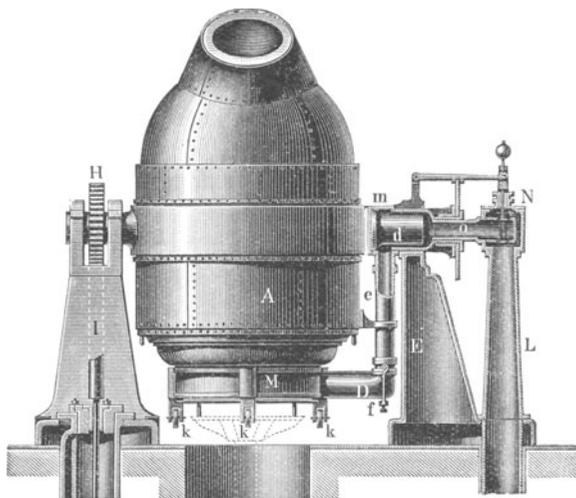


Puddelofen.

Der springende Punkt ist die Trennung der Rostfeuerung vom Arbeitsherd durch die Feuerbrücke: nur die Flamme kommt mit dem zu frischen Eisen in Berührung, nicht das Heizmaterial. Der Herd ist eine zum Abstichloch etwas geneigte Pfanne, die unten durch Luft, in den Wänden durch einen Wasserstrom gekühlt wird (s. Fig. 26). Das Material des Herdes ist hauptsächlich Magnetit, der sehr hoch schmilzt. Die Flamme wird vom Rost unter einem abfallenden Gewölbe über den Herd durch den „Fuchs“ in die Esse abgesaugt, die Abwärme wird nach Möglichkeit unter Kesseln ausgenutzt. Die Oxydation besorgt außer dem Luftüberschuß der Heizgase der Sauerstoff von eisenoxydhaltigem Material, „Hammerschlag“ oder „Walzensinter“, die im Stahl- und Walzwerk abfallen und vermöge ihrer feinstückigen Form (dünne Plättchen!) sich schnell mit den Verunreinigungen des Roheisens umsetzen. Der Einsatz beträgt meist 250 bis 300 kg, die Dauer des Frischens 2 bis 3 Stunden. Das Roheisen wird in festem Zustand eingesetzt und niedergeschmolzen. Zuerst wird das Silicium oxydiert, dann wird mit Haken durchgearbeitet und die oxydreiche Schlacke oxydiert das Mangan,

etwas Eisen und den Phosphor, auch den meisten Schwefel; die Entkohlung setzt zuletzt ein, wobei das Bad infolge starker Kohlenoxydentwicklung „kocht“ und Schlacke abfließt. Mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt steigt der Schmelzpunkt des Eisens und der Herdinhalt wird halbfest. Durch Aufbrechen, Abteilen und anstrengendes Durcharbeiten sucht man ein schlackenarmes, möglichst gleichmäßig entkohltes Eisen zu erzielen. Die einzelnen Klumpen („Luppen“) werden schließlich herausgehoben, durch Hämmern und Pressen nach Möglichkeit entschlackt und zu „Rohschienen“ gewalzt. Die Produktion in 24 Stunden

Fig. 27.



Konverter.

ist je nachdem, ob man auf Stahl („Korn“) oder Schmiedeeisen („Sehne“) hinarbeitet, 2 bis 4 t, der Kohlenverbrauch ist etwa ebenso groß. Der Vorteil ist Oxydfreiheit des Produktes. Die Schlacken gibt man gern in den Hochofen. Das Puddelverfahren ist aber wegen seiner geringen Produktion viel weniger in Benutzung wie die folgenden.

c) Bessemerverfahren. Bessemer versuchte den Frischprozeß umzukehren, nicht das Eisen durch den Luftstrom tropfen zu lassen, sondern die Luft in das flüssige Eisen einzublasen. Rohheisen (siliciumreiches, phosphorarmes Weiß Eisen, wie es in England hauptsächlich dargestellt wird) füllt man flüssig in ein kippbares Gefäß („Konverter“), das mit einem kieselsäurereichen, hochschmelzenden Futter ausgekleidet ist, in dessen Boden Luft eingblasen wird.

So konnte Bessemer in 20 Minuten so viel Stahl herstellen, wie ein Puddelofen in 24 Stunden liefert. Neuerdings macht man die Birnen so groß, daß sie bis 30 t fassen.

Das Rohmaterial muß 1 bis 2 Proz. Silicium enthalten und möglichst frei von Phosphor und Schwefel sein, da diese von dem sauren

Futter nicht aufgenommen werden, und selbst, wenn sie anfangs oxydiert werden, vom Kohlenstoff des Eisens wieder reduziert werden und ins Eisen zurückgehen.

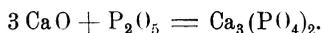
Der Konverter (s. Fig. 27) ist ein birnenförmiges Gefäß aus Schmiedeeisen mit flachem Boden und schräger Öffnung, unter dem Boden befindet sich ein Windkessel; ein um die Mitte gelegter starker Eisenring trägt die Achse, um die das Gefäß gekippt wird. Die eine Achse trägt ein Zahnrad, in das das hydraulisch bewegte Gestänge zum Kippen eingreift, die andere ist hohl, führt zum Windkasten und dient zur Zuleitung der kalten Luft, die durch viele Düsen in dem Boden der Birne eintritt. Der Boden als der am meisten beanspruchte Teil wird meist extra gearbeitet, um leicht ausgewechselt werden zu können.

Eine an einem Laufkrahnen hängende Pfanne bringt das flüssige Roheisen aus dem Mischer und gießt es in die schräg gestellte Birne, beim Aufrichten wird mit Blasen begonnen. Zuerst oxydiert sich das Silicium, dann das Mangan (neben etwas Eisen), zuletzt der Kohlenstoff. Die aus der Öffnung schlagende Flamme ändert sich ständig, ebenso das Geräusch des durch die Flüssigkeit gurgelnden Luftstroms, so daß der erfahrene Betriebsmann den Verlauf mit Auge und Ohr sicher verfolgen kann, auch kann man die herausschlagende Flamme mit einem Handspektroskop kontrollieren. Doch ist es kaum möglich, die Entkohlung bei einem bestimmten Prozentgehalt abzubrechen, dazu geht der Vorgang zu orkanartig vor sich. Man kohlt daher nach etwa 25 Minuten Blasen zurück, durch Zugabe von heißem oder besser geschmolzenem, hochgekohltem Ferromangan, das zugleich das in der Flüssigkeit verteilte Eisenoxyd „desoxydiert“. Schließlich wird unter Abstellen des Windes der flüssige Inhalt in die Gießpfanne gegossen, die ihn weiter in gußeisernen Formen („Cokillen“) aus Hämatitroheisen verteilt. Auch Aluminium wird zum Desoxydieren verwendet.

Der Abbrand beträgt 10 bis 12 Proz.; der Auswurf und die Schlacke werden im Hochofen wieder verwendet.

d) Thomasverfahren. Phosphorhaltiges Roheisen ist mit dem stark kiesel-sauren Futter nicht zu frischen, man muß die Birne also mit einem basischen Futter auskleiden. Dies technische Problem wurde nach vielen vergeblichen Versuchen erst etwa 25 Jahre nach der Konstruktion der Bessemerbirne von S. G. Thomas und P. G. Gilchrist gelöst, wobei an der bewährten Form des Konverters nichts geändert zu werden brauchte, außer daß man etwas kleinere Chargen nehmen muß. Man preßt aus totgebranntem und fein gemahlenem Dolomit (einem als gebirgsbildendes Mineral vorkommenden Gemisch von Calcium- und Magnesiumcarbonat, das für den vorliegenden Zweck möglichst frei von Silikaten sein muß) mit wasserfreiem Steinkohlenteer Formlinge, die nochmals hoch gebrannt werden. Der Teer gibt dabei graphitähnlichen Kohlenstoff, der die Dolomitkörner verkittet. Wie bei der Bessemerbirne wird der Boden für sich hergestellt und auswechselbar eingesetzt, da die Wand achtmal so viel Chargen aushält.

Beim Formen des Bodens steckt man Stahlnadeln in die Masse, die man sehr stark stampft oder preßt; zum Brennen werden die Stahlnadeln durch gleich dicke Holznadeln ersetzt, die verbrennen und so die zahlreichen Düsenlöcher geben. Wand und Boden reagieren kaum mit den beim Frischen entstehenden Säuren; um diese, namentlich die Phosphorsäure, zu binden, gibt man eine der Charge entsprechende Menge gebrannten Kalks in die Birne, so daß die Reaktion eintreten kann:



Um ein leichter lösliches Phosphat zu erhalten, rührt man nach beendetem Frischen in die abgegossene flüssige Schlacke Sand ein, so daß ein komplexes, von den Wurzeln der Pflanze aufschließbares Silikophosphat entsteht, das, feinst gemahlen, den langsam, aber nachhaltig wirkenden Dünger „Thomasmehl“ gibt (vgl. S. 128). Das basische Verfahren verschlackt auch mehr Schwefel als das saure.

Da die Engländer wenig phosphorhaltiges Roheisen darstellen und in technischen Dingen auffallend konservativ sind, fand Thomas bei seinen Landsleuten wenig Anklang; das Patent wurde nach Frankreich verkauft, wo es trotz des Überflusses an Minette ebenfalls zunächst nicht ausgenutzt, sondern weiter verkauft wurde. Erst deutsche Eisenhüttenleute erkannten die Tragweite des Fortschritts und arbeiteten das Verfahren aus, das uns erlaubte, die bis dahin schlummernden Massen von Minette in dem 1871 zurückgewonnenen Diederhoffer Becken auszunutzen und unsere Eisenindustrie, hauptsächlich auf billigem, inländischem Material basierend, so weit auszubauen, daß wir bald nach 1900 die bis dahin in Europa unbestritten führende englische Eisenproduktion überholten. „Der bisherige Feind Phosphor wurde Deutschlands Verbündeter.“

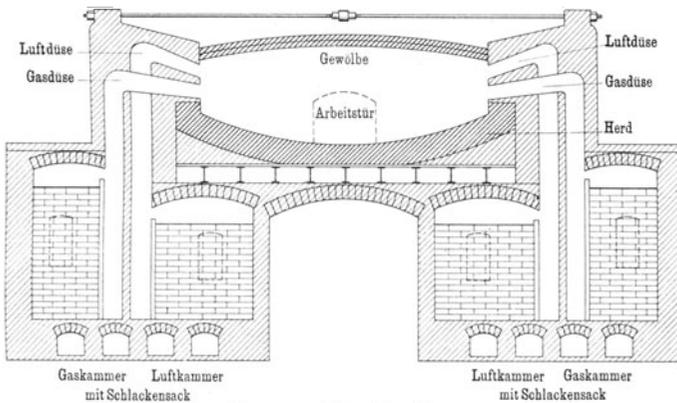
In der Thomasbirne wird zunächst das Silicium oxydiert, das aber nur in kleinen Mengen im Roheisen vorhanden sein darf, daneben Mangan, der Phosphor hauptsächlich, wenn auch nicht ausschließlich nach dem Kohlenstoff im letzten Teil des Blasens; das hat den großen Vorteil, daß bis zuletzt sicher genug Wärme erzeugt wird, um das Bad leicht flüssig zu halten. Zeigt das Aussehen der Flamme oder eine schnell gemachte Schmiedeprobe, daß das Bad genügend entphosphort ist, so wird die Schlacke vorsichtig abgegossen und das Eisen nach einem kurzen Nachblasen wie beim Bessemern desoxydiert.

e) Siemens-Martinverfahren. Die Blasverfahren erlauben nicht, den in großen Mengen abfallenden „Schrott“, d. h. Bruchstücke abmontierter Maschinen, ferner die beim Walzen von Schienen u. dgl. abfallenden, weil nicht richtig profilierten Enden zu verwerten, da der Konverter flüssigen Einsatz braucht, ein vorheriges Schmelzen aber zu teuer würde. Stahlmassen in den Hochofen zu geben, wäre durchaus unrationell, da das dabei resultierende Roheisen weit unreiner ist als das höchstens durch etwas Rost verunreinigte Altmaterial; Frischfeuer und Puddelverfahren, bei denen man die Stahlabfälle verwerten könnte, spielen gar keine oder eine untergeordnete Rolle; das Altmaterial in mit Kohle geheizten Flammöfen niederzuschmelzen und zu frischen, war zu teuer. Hier war Gasfeuerung am Platze, die aber erst rationell

wurde, als die Brüder Wilhelm und Friedrich Siemens durch ihre „Regenerativfeuerung“ die Hitze der Abgase auszunutzen lehrten, um Luft und Gas in Kammern, die wie die Cowper-Türme (vgl. S. 153) mit Schamotte ausgesetzt sind, vorzuwärmen. Die französischen Stahlindustriellen Martin bauten 1865 den ersten Schmelzofen mit Siemensscher Regenerativfeuerung und legten somit den Grund zu dem Siemens-Martinverfahren, das sich als der wandlungsfähigste Prozeß in der ganzen Stahlindustrie herausstellte und einen höherwertigen Stahl liefert, als die viel zu rasch und unbeeinflußbar sich abspielenden Blasverfahren.

Gas und Luft muß man gesondert vorheizen, also sind vier umsteuerbare Wärmekammern nötig: zwei, die durch die Abgase angeheizt

Fig. 28.



Siemens-Martin-Ofen.

werden, zwei, die die Verbrennungsgase vorheizen. Die Umsteuerung erfolgt etwa alle halbe Stunde. Die Kammern ordnet man meist unter, neuerdings auch neben dem eigentlichen Frischapparat an. Dieser besteht aus einem flachen, unten durch Luft gekühlten Herde aus hochfeuerfestem Material, der von einem ebenfalls feuerfesten Gewölbe überspannt ist. Über den beiden Langseiten des Herdes befinden sich je zwei Düsen übereinander (vgl. Fig. 28). Die schwerere Luft strömt durch die obere Düse ein und mischt sich mit dem darunter einströmenden leichteren Generatorgas (Hochofengas hat nicht genügend Heizkraft, wenn man es nicht mit Koksgas mischen kann). Vorn befindet sich eine Tür, durch die beschickt wird; nach der anderen Seite zu senkt sich der Herd etwas, um bequem abstechen zu können. Die Eintrittsstellen der Gase, die „Ofenköpfe“, müssen mit Wasser gekühlt werden und sind meist auswechselbar, da sie am stärksten unter der Hitze leiden. Das Herdfutter kann man sauer (Dinassteine) oder basisch zustellen, wie das Konverterfutter. In Deutschland überwiegt entsprechend dem Thomasprozeß das basische Herdverfahren. Wenn man eine neutrale Zone (z. B. von dem hochschmelzenden Chromeisenstein) zwischen-

schaltet, kann man den Herd auch teils basisch, teils sauer zustellen; ohne jene Trennungszone würde sich an der Berührungsstelle ein leichtschmelzbares Calcium-Magnesium-Silikat bilden.

Chargiert wird fast ausschließlich mit Chargiermaschinen; das sind fahrbare Gestelle, die einen langen, nach allen Seiten drehbaren Arm tragen, der entweder in eine kippbare Mulde oder einen Teller endet, auf den ein sehr starker Elektromagnet montiert ist. Der Schrott wird durch Drehen der Mulde gefaßt und von dem in den Ofen gesteckten Arm durch Drehen der Mulde in den Herd gekippt, oder der magnetische Teller wird in den Ofen geschoben und läßt die Ladung nach Ausschalten des Stromes fallen.

Man baut die Siemens-Martinöfen jetzt bis zu 100 t Fassungsvermögen, auch macht man sie neuerdings kippbar, um schnell ausgießen zu können. Das Frischen geschieht teils durch den überschüssigen Sauerstoff der Heizgase, teils durch den Rost des Schrotts, teils, wie beim Puddelverfahren, durch Zugabe von Hammerschlag, Walzensinter oder reinstem Erz. Die nicht flüchtigen Oxyde werden durch Kalk verschlackt.

Beim Roheisen-Schrottverfahren wird Roheisen niedergeschmolzen und Schrott in die flüssige Masse eingetragen oder (seltener) der zuerst eingesetzte Schrott mit flüssigem Roheisen aus dem Mischer übergossen. Beim Roheisen-Erzverfahren frischt man das Roheisen durch reines Erz und erhält dadurch mehr Eisen, als man eingesetzt hat.

Hat man ein Roheisen zu verarbeiten, das einen mittleren Phosphor- und Siliciumgehalt besitzt, so daß es weder für das Bessemer- noch das Thomasverfahren taugt, so bessemert man vor und entphosphort im Martinofen. Auch kann man mit Erz und Kalk im Martinofen zuerst das Silicium entfernen, die gesamte Beschickung in eine Pfanne ausgießen, die Schlacke durch vorsichtiges Neigen der Pfanne ablassen und dann im selben Martinofen ohne siliciumhaltige Schlacke nach erneutem Kalkzusatz entphosphoren. Das Siemens-Martinverfahren hat eben den Vorteil, daß man die Schnelligkeit des Frischens vollkommen in der Hand hat, sich stets durch Probeentnehmen und Schmieden von der jeweiligen Qualität des Produkts überzeugen und den Prozeß danach einrichten kann. Das Martinverfahren ähnelt einem gut dressierten. das Blasverfahren einem durchgehenden Pferde.

Die Reihenfolge der wegoxydierten Verunreinigungen ist natürlich die gleiche wie bei den anderen Frischverfahren, nur kann man hier die Oxydationsgeschwindigkeit regeln, denn man hat Temperatur und Zusätze in der Hand, und kann durch glimmerbedeckte Schaulöcher den Verlauf bequem verfolgen, z. B. das Wegbrennen des Kohlenstoffs in den reichlichen Kohlenoxydflammen. Rückkohlunng, Desoxydation und Zusatz von wertvollen Metallen, wie Chrom, Nickel, Wolfram, erfolgt wie beim Bessemer- und Thomasverfahren. Die abfallenden Schlacken gehen, wenn sie eisenreich sind, in den Hochofen zurück, wenn sie phosphorreich sind, mahlt man sie und verwendet sie als Dünger, wenn

sie nicht im Hochofenbetrieb gebraucht werden, um den Phosphorgehalt des Roheisens auf die für den Thomasprozeß notwendige Höhe zu bringen. Selbstverständlich ist das Siemens-Martinverfahren weniger leistungsfähig und infolge des Heizens teurer als das rohere Blasverfahren.

f) Tiegelverfahren und Elektrostahlöfen. Keines der bisher besprochenen Verfahren liefert ganz schlacken- bzw. oxyd- oder blasenfreien Stahl. Um ein Material zu erzeugen, das den höchsten mechanischen Beanspruchungen standhält, ist eine abermalige Raffination notwendig. Früher benutzte man zu dem Zweck ausschließlich das von dem Uhrmacher Huntsman (Hundsmann) etwa 1750 in England im ganz kleinen Maßstab ausgearbeitete, von den Krupps in Essen und etwas später in der Bochumer Gußstahlfabrik auf immer größeren Betrieb umgestellte Tiegelverfahren, das neuerdings dem schmiegsameren Elektroverfahren zu weichen beginnt.

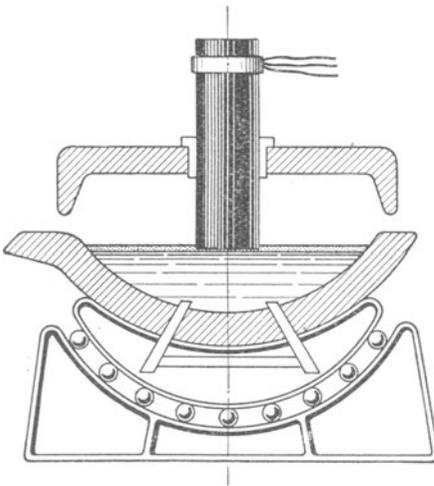
Da man Elektrizität auch aus schlechter Braunkohle gewinnen kann, sind die Bedingungen für das Elektroverfahren an vielen Stellen gegeben, auch hat das mit dem Auge und durch Probeentnahme zu verfolgende Umschmelzen in offenen Elektroöfen seine großen Vorzüge vor dem Schmelzen im abgeschlossenen und undurchsichtigen Tiegel. Beide Verfahren sind im Grunde nur ein Umschmelzen, wobei die eingeschlossenen Gase entweichen können und der Schlacke Gelegenheit gegeben wird, zu verschwinden; ein Frischen tritt nur in sehr geringem Maße mehr ein. Man verwendet also fast ausschließlich Stahl, von Roheisen darf nur reinste Qualität zugesetzt werden.

Die Tiegel sind aus Ton mit Graphitzusatz hergestellt, ihr Fassungsraum beträgt etwa 40 kg. Die Stahlbrocken werden eingesetzt, der Deckel mit Lehm luftdicht aufgeklebt und die Tiegel in doppelter oder mehrfacher Reihe in einem gasgeheizten Ofen mit Regenerativfeuerung langsam angeheizt und längere Zeit in höchster Glut gehalten. Wenn die vorhandene Luft und der Sauerstoff der kleinen Rostmengen etwas Kohlenstoff wegfrischt, kann das Eisen aus der Tiegelwand wieder Kohlenstoff aufnehmen, doch löst sich Graphit wesentlich langsamer als amorpher Kohlenstoff; Schlacke wird von der Wand aufgenommen. Beim Gießen ist darauf zu achten, daß ohne Pause Tiegel auf Tiegel in die Form gegossen wird, so daß sich keine Oxydhaut bilden kann; das war so ziemlich das einzige Geheimnis der immer größeren Erfolge von Alfred Krupp (strengste Kasernenhofdisziplin im Betriebe!).

Da die Tiegel nur wenig Schmelzen aushalten und viel Heizmaterial verbraucht wird (bis 2 t pro Tonne Gußstahl), ist das Produkt teuer und wurde fast nur im kohlereichen Ruhrbezirk hergestellt, während in Gebieten, die an Wasserkraft oder an Braunkohle reich sind, das Elektroverfahren immer mehr in den Vordergrund tritt. Beim Elektroverfahren ist natürlich dafür zu sorgen, daß der umzuschmelzende Stahl keine Verunreinigungen aus den Kohlenelektroden aufnimmt. Diese dürfen also nicht in das flüssige Eisen eintauchen, sondern nur in eine (dünne) Schlackenschicht, die das Eisenbad überlagert. Auch wenn

sich auf dem Boden des Herdes keine Stromzuführung befindet, der Strom also nicht direkt durch das Bad geleitet wird, sondern die Elektroden nur in die flüssige Schlacke eintauchen (s. unten), gehen genügend Stromfäden durch das Metallbad, da es viel besser leitet als die Schlackendecke. Diese oxydiert etwaige noch vorhandene Verunreinigungen, die Masse kommt in ein ruhiges Schmelzen, die Gasblasen können entweichen, die Schlacke des Schweißens wird ausgeschieden und man kann, wenn es sich um die Erzeugung von Edel- oder Spezialstahl handelt, bequem die kostbaren Zusätze wie Nickel, Chrom, Vanadin, Wolfram eintragen. Meist wird man mit flüssigem

Fig. 29.



Girod-Ofen.

Einsatz arbeiten und den Ofen zur bequemeren Entleerung kippbar machen; selbstverständlich handelt es sich stets um kleine Einsätze von wenigen Tonnen.

Lichtbogenöfen mit Elektroden in der Luft über dem Eisenbade in einem Gewölbe (Stassano) waren die ersten Modelle, die aber aus begreiflichen Gründen wenig sparsam arbeiten. Dann ließ man beide Elektroden in eine eisenoxydreiche Schlackenschicht eintauchen (Héroult), schließlich verkeilte man in den Boden Stahlelektroden (Girod) und ordnete eine Kohlenelektrode oben in oder

über der Schlackendecke an (vgl. Fig. 29). Neuerdings benutzt man in steigendem Maße ein komplizierteres Modell, den elektrodenlosen oder Induktionsofen (z. B. Kjellin oder Röchling-Rodenhauser): eine ringförmige Metallwicklung wird von hochgespanntem Wechsel- oder Drehstrom durchflossen, ein passend angeordnetes ring- oder (||)-förmiges Metallbad (Schamotterinnen oder basisch zugestellter Herd) ist die Sekundärwicklung mit geringerem Widerstande.

Auch kann man z. B. nach Nathusius Lichtbogen- und Widerstandsheizung kombinieren. In den Öfen kann man Schrott einschmelzen, bequemer reinigt man flüssigen Stahl aus einem Konverter oder dem Siemens-Martinofen. In den Elektroöfen kann man die letzten Spuren Phosphor und Schwefel entfernen; auch kann man, wie sonst nur beim Tiegelverfahren, unter Luftausschluß arbeiten, auch in reduzierender Atmosphäre, so daß man ein ganz oxydfreies Produkt erhält. Die teuren Zusätze, die man zu Spezialzwecken zugibt, Wolfram, Nickel, Chrom, Vanadin, verschlacken weniger.

Chrom, Nickel und Wolfram, auch Mangan erhöhen die Schmelzbarkeit und die Festigkeit des Eisens, Chrom und Wolfram auch die Schweißbarkeit. Wolframstähle haben noch die besondere Eigenschaft, daß sie auch in der Hitze hart bleiben, während gewöhnlicher Stahl weicher wird. Wolframzusatz bewirkt also, daß man auch bei hoher Schnittgeschwindigkeit, die bis zu dunkler Rotglut führt, einen harten Schnelldrehstahl behält.

Nickelstahl benutzt man zu stark beanspruchten Maschinenteilen wie Zahnrädern, hoher Nickelzusatz verringert den Ausdehnungskoeffizienten stark, so daß man gewisse Legierungen („Invar“) zu feinen Maßstäben verwendet. Manganzusatz härtet, hoher Chrom- und Nickelzusatz macht den Stahl rostsicher und gegen Säuren unempfindlich (vgl. S. 84, kalorimetrische Bomben). Je edler der Stahl, desto feiner, im Bruch sammetartiger das Gefüge.

Statistisches.

Die Zahlen auf S. 170 zeigen, wie für Deutschland das Minettegebiet eine immer steigende Bedeutung erlangt und wie Deutschlands Erzbasis durch den Krieg geschmälert, Frankreichs verbreitert ist: Frankreich beherrscht jetzt das gesamte Minettevier; die französische Erzförderung hinkt trotz der weit größeren Vorräte bis zum Kriege hinter der deutschen nach. Wenn nach (und im) Kriege die Produktion von Stahl öfters größer war als die von Roheisen, so ist der Grund steigende Verarbeitung von Schrott (Kriegsmaterial!). Fast bis 1890 führt England in der Roheisen- und Stahlproduktion, dann wird es von den Vereinigten Staaten immer stärker überholt; Deutschland holt England etwa 1900 ein und produziert bei Kriegsausbruch fast doppelt so viel wie der früher führende Staat. Der enorme wirtschaftliche Aufschwung Amerikas und (bis zum Kriege) Deutschlands zeichnet sich in den Produktionsziffern an Roheisen und Stahl deutlich ab, ebenso die nicht mehr zu erschütternde Führerstellung Amerikas, das auch nach dem Kriege enorme Produktionsziffern hat, während zwischen den drei großen Industrienächten Europas ein noch nicht entschiedener Kampf herrscht, in dem Deutschland trotz seiner äußeren und inneren Schwächung seinen Platz zäh zu behaupten versucht.

Deutschland führte 1913 fast 12 Mill. Tonnen meist hochwertiges Erz ein, 1920 nicht ganz 6 Mill. Tonnen; die Hauptlieferanten waren vor dem Kriege Schweden und Spanien, dann Frankreich, nach dem Kriege Skandinavien, dann Frankreich und Luxemburg.

Von dem deutschen Roheisen werden etwa 20 Proz. für Gießereizwecke verwendet, 1 bis 2 Proz. sind Bessemer-, 47 bis 60 Proz. Thomasroheisen (merklich abnehmend), 15 bis 30 Proz. Siemens-Martineisen (stark zunehmend), Puddelroheisen macht nur etwa 2 Proz. aus. Der Thomasstahl hat von 1913 bis 1920 von 54 auf 32 Proz. abgenommen, der basische Martinstahl von 42 auf 63 Proz. zugenommen; an Elektro-

	1880	1890	1900	1913	1920	1922	Bemerkungen
I. Erzzproduktion in Millionen Tonnen:							
Vereinigte Staaten	7,2	16,3	28,0	63,0	68,7	40,9	Importierten Erz. Eigene Erze meist hochwertig
Deutsch- (mit Lothring. u. Luxemb. land (ohne	7,8	11,4	19,0	35,9	—	—	Importiert " Erze meist nicht hochwertig
Großbritannien	— ¹⁾	4,8	5,1	7,5	6,4	—	" " " " " "
Frankreich mit Nordafrika	18,3	14,0	14,3	16,3	12,9	7,0	Exportiert Erz seit etwa 1910
Spanien	3,4	3,9	6,0	23,9	15,3	21,3	Exportiert Erz; meist gute Erze
Schweden	3,6	6,1	8,7	9,9	4,8	2,8	" " Erze hochwertig
Schweden	0,8	0,9	2,6	7,5	4,5	6,5	" " " " " "
Rußland	1,0	1,8	6,1	8,1	0,2	—	Von 1920 an Deutsch-Österreich
Österreich-Ungarn	1,1	2,2	3,5	5,1	0,4	1,2	
II. Roheisenproduktion in Millionen Tonnen:							
Vereinigte Staaten	3,9	9,4	14,0	31,5	37,5	27,7	Starker innerer Verbrauch. Steigender Export
Deutsch- (mit Lothring. u. Luxemb. land (ohne	2,7	4,7	8,5	19,3	—	—	Exportland
Frankreich	— ¹⁾	3,5	6,0	12,9	6,4	8,4	Von 1920 an ohne Saargebiet
Großbritannien	1,7	2,0	2,7	5,2	3,4	5,2	
Rußland	7,9	8,0	9,1	10,7	8,2	5,0	Exportland
Österreich-Ungarn	0,4	0,9	2,9	4,6	0,1	—	Importland
Österreich-Ungarn	0,4	1,0	1,3	2,4	0,1	0,3	Von 1920 an Deutsch-Österreich
III. Flußstahlerzeugung in Millionen Tonnen:							
Vereinigte Staaten	1,3	4,3	10,4	31,8	42,8	36,2	Starker innerer Verbrauch. Steigender Export
Deutsch- (mit Lothring. u. Luxemb. land (ohne	0,6	1,6	6,6	18,9	—	—	Export
Frankreich	— ¹⁾	1,5	6,3	15,3	6,9	9,1	Von 1920 an ohne Saargebiet
Großbritannien	0,4	0,6	1,6	4,7	3,1	4,5	
Rußland	1,3	3,6	5,1	7,8	9,2	6,0	Exportland
Österreich-Ungarn	0,3	0,4	2,2	4,8	0,2	—	Importland
Österreich-Ungarn	0,1	0,5	1,2	2,7	0,1	0,5	Von 1920 an Deutsch-Österreich

¹⁾ Wenig anders als die darüberstehende Zahl.

stahl und Tiegelstahl wurde 1913 etwa gleich viel erzeugt, 1920 doppelt so viel Elektro- als Tiegelstahl. An der Zunahme des Martinstahls ist der Verlust Lothringens, das große Angebot an Schrott (Kriegsmaterial) und auch die bessere Qualität schuld. 1913 war unsere Ausfuhr an Eisen und Stahl zehnmal so groß wie die Einfuhr, 1920 noch fünfmal, 1922 hielten sich beide fast die Wage. — Frankreichs Eisen- und Stahl-erzeugung basiert fast zur Hälfte auf den vormals deutschen Werken.

C. Grundzüge der Metallographie¹⁾.

Thermische Analyse und mikroskopische Prüfung.

Kühlt man eine homogene Flüssigkeit (keine Lösung!), die weder im flüssigen noch im festen Zustand Allotropie zeigt, langsam ab und bestimmt die Temperatur in regelmäßigen Intervallen (mit einem Thermometer oder Thermoelementen, eventuell mit automatischer Registrier-
vorrichtung), so ergeben die Ablesungen als Funktion der Zeit eine regelmäßige Kurve, bis die Erstarrung einsetzt. Solange flüssiger und fester Stoff nebeneinander vorhanden sind, bleibt die Temperatur (theoretisch) ganz konstant: die Kurve zeigt eine Horizontale und geht, wenn alles fest geworden ist, in eine neue Kurve, die Abkühlungskurve des festen Stoffes, über. Denn die Erstarrung ist mit einer Wärmeentwicklung verknüpft (Erstarrungswärme = Schmelzwärme mit entgegengesetztem Vorzeichen!), die ein Halten der Temperaturkurve verursacht. Zeigt nun der feste Stoff eine Umwandlung wie z. B. Schwefel, so ist auch diese mit einer, meist aber recht kleinen Wärmeentwicklung verknüpft und die Temperatur-Zeit-Kurve zeigt wieder einen mehr oder weniger ausgeprägten Haltepunkt. Man kann also bei genauem Arbeiten auch Umwandlungserscheinungen thermisch feststellen. Erwärmt man umgekehrt einen festen Körper bis über seinen Schmelzpunkt, so erhält man eine Kurve im Gegensinne, die wieder Umwandlungspunkte mehr oder weniger deutlich als Haltepunkte und deutlich den Schmelzpunkt erkennen läßt. Durch solche Untersuchungen mit Hilfe elektrischer Öfen und feiner Thermoelemente hat man konstatiert, daß chemisch reines Eisen bei 1528° schmilzt und drei Umwandlungspunkte aufweist: bei 1400, 906 und 768°. Bei der letzten Umwandlung verliert das Eisen seinen Magnetismus, die übrigen zeigen keine so starken Änderungen der physikalischen Eigenschaften des Eisens.

Behandelt man nicht ein aus einem Stoff, sondern ein aus zwei Stoffen aufgebautes System in der beschriebenen Weise, so treten viel kompliziertere Erscheinungen auf. Kühlt man z. B. eine wässrige Salzlösung ab und registriert die Temperaturänderungen, so tritt das Erstarren nicht beim Schmelzpunkt des Lösungsmittels ein, sondern

¹⁾ Zur Einführung in dies Gebiet sei das elementare Werk von R. Ruer empfohlen; speziell für Eisen Preuss-Berndt-Cochius, 2. Aufl.; ferner die beiden Göschen-Bände von Heyn und Bauer.

bei einer tieferen Temperatur (Gefrierpunktserniedrigung, vgl. S. 49), ferner ist der Gefrierpunkt der Lösung nicht konstant, denn nur das reine Lösungsmittel scheidet sich aus, die Konzentration der Lösung steigt also und der Gefrierpunkt sinkt dementsprechend. Und zwar sinkt er, bis die Lösung so konzentriert wird, daß sich nicht nur Eis, sondern auch das gelöste Salz ausscheidet (Gefrierpunkt der gesättigten Lösung). Bei diesem Punkte bleibt die Temperatur konstant, bis alles erstarrt ist; denn die Zusammensetzung der Lösung ändert sich ja nicht mehr. Je konzentrierter die Lösung ist, desto kürzer wird der Ast der Gefrierpunktserniedrigung, weil die konstante Temperatur der gemeinsamen Ausscheidung von beiden Stoffen, Lösungsmittel und Gelöstem, immer schneller erreicht wird, und desto länger wird der Ast der konstanten Temperatur. Man kann also aus der thermischen Analyse auch Rückschlüsse auf die Zusammensetzung eines binären Gemisches ziehen.

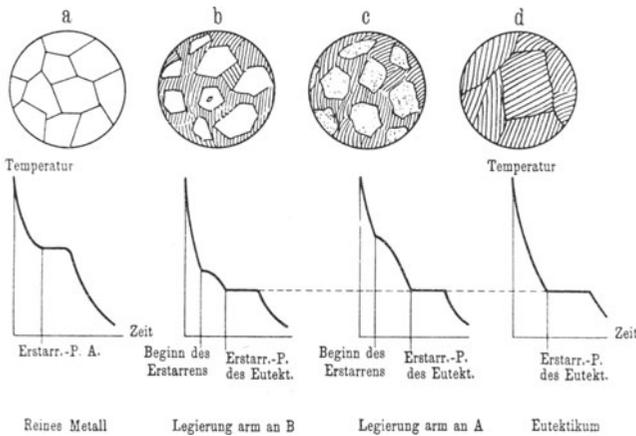
Wir wollen nun in der gleichen Weise ein Metallgemisch, eine sogenannte Legierung, untersuchen und dabei voraussetzen, daß die beiden Metalle im flüssigen Zustand vollkommen mischbar, im festen dagegen nicht mischbar sind, auch keine chemische Verbindung miteinander bilden. Solch Beispiel ist Blei-Antimon, die Metalle, aus denen das Hartblei der Spitzgeschosse und das Letternmetall besteht. Die beiden reinen Metalle geben durchaus normale Abkühlungskurven. Setzt man dem Blei etwas Antimon zu, so setzt die Erstarrung nicht mehr beim Schmelzpunkt des reinen Bleies (326°) ein, sondern tiefer, es scheidet sich reines Blei aus, aber der Erstarrungspunkt sinkt dauernd, da die Flüssigkeit durch die Bleiausscheidung immer antimonreicher wird. Ist der Antimongehalt auf etwa 13 Proz. gestiegen, so scheiden sich beide Metalle nebeneinander aus und die Temperatur bleibt bei 246° konstant, bis alles erstarrt ist. Das Analoge tritt ein, wenn man eine flüssige Legierung abkühlt, die viel Antimon und wenig Blei enthält. Nicht mehr beim Erstarrungspunkt des reinen Antimons (630°) zeigt die Abkühlungskurve einen Knick, sondern bei einer tieferen Temperatur; die Erstarrungstemperatur sinkt wieder, bis der Bleigehalt auf 87 Proz. gestiegen ist, bei 246° wird nun wieder alles fest. 246° ist, wie man sieht, die tiefste Temperatur, bei der flüssige Legierung neben fester bestehen kann, der tiefste Schmelzpunkt, der möglich ist. Man nennt diese Temperatur die „eutektische“, das zugehörige Gemisch das „Eutektikum“, d. h. das leicht schmelzende¹⁾. Würde man das flüssige Eutektikum abkühlen, so würde man wie bei reinem Blei oder reinem Antimon einen konstanten Erstarrungspunkt finden, obwohl keine Verbindung, sondern nur ein besonderes Gemisch vorliegt, dessen Zusammensetzung sich während der gesamten Erstarrung nicht ändert.

Daß der feste Stoff nicht homogen ist, ergibt eine Betrachtung unter dem Mikroskop (nicht im durchfallenden Licht, wie beim ge-

1) εὖ = eu = gut, leicht, τήκτειν = tektein = schmelzen.

wöhnlichen Mikroskopieren, sondern mit reflektiertem Licht). Würde man ein reines Metall, eine bleiarmer, eine antimonarmer Legierung und jenes Eutektikum schleifen, polieren, anätzen und unter dem Mikroskop untersuchen, so würde man die Fig. 30 a bis d erhalten, unter welche die zugehörigen Temperatur-Zeit-Kurven beim Abkühlen gezeichnet sind. Das reine Metall zeigt wohl Trennungslinien der einzelnen beim Erstarren gebildeten Kristalle, aber nur eine Formart („Phase“) ist sichtbar. Die beiden Legierungen, die wenig Blei bzw. Antimon enthalten, zeigen zwischen den primär ausgeschiedenen Kristallen des reinen, in großen Mengen anwesenden Metalls sekundär gebildete Felder des

Fig. 30.



a bis d vier Schliffbilder und vier Abkühlungskurven.

Eutektikums, das deutlich lamellaren Bau hat; beim Eutektikum sieht man nur lamellare Struktur des Gemisches, keine reinen Kristalle mehr.

Die Menge des eutektischen Gemisches im Gesichtsfeld des Mikroskops wird um so größer, je näher man sich der Zusammensetzung des Eutektikums nähert. Würde man die Flächen ausplanimetrieren, so könnte man ohne chemisch-analytische Operation die Zusammensetzung der Legierung finden, falls das Erstarrungsdiagramm des betreffenden binären (d. h. aus zwei Komponenten aufgebauten) Systems bekannt ist. Die mikroskopische und die unbequemere thermische Analyse müssen also gleiche Ergebnisse liefern, sie ergänzen einander. Auf beiden beruht die Metallographie, die in der Praxis immer mehr an Bedeutung gewinnt. Die thermische Analyse ist die Grundlage, sie allein erlaubt das Erstarrungsdiagramm zu zeichnen, das bei der mikroskopischen Untersuchung den Schlüssel zum Verständnis gibt.

Aus den einzelnen Erstarrungsdiagrammen bzw. aus den einzelnen Knick- und Haltepunkten setzt man sich ein Diagramm zusammen, das als Abszisse die Zusammensetzung der Legierungen, als Ordinate die

Temperatur hat; man zeichnet die Erstarrungspunkte der beiden Komponenten, den Erstarrungsbeginn der einzelnen Legierungen und die Erstarrungstemperatur des Eutektikums ein. Für das System Blei–Antimon ergibt sich dann folgendes Bild, Fig. 31¹⁾.

Sind zwei Metalle weder in flüssigem noch in festem Zustand mischbar, wie z. B. Blei und Eisen, so hat das Diagramm eine noch einfachere Gestalt: es besteht aus zwei horizontalen Linien in der Höhe

Fig. 31.

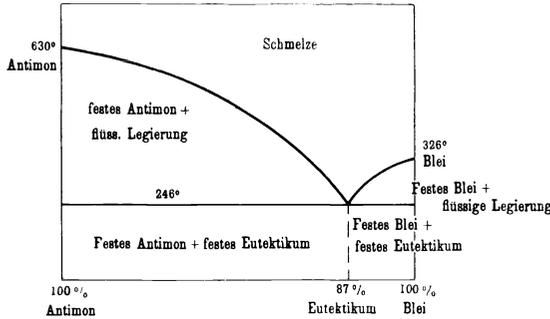


Fig. 32.

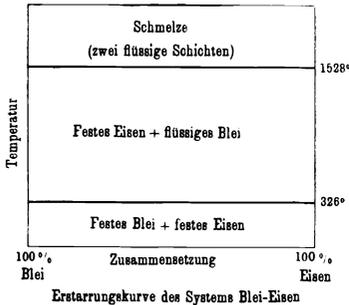
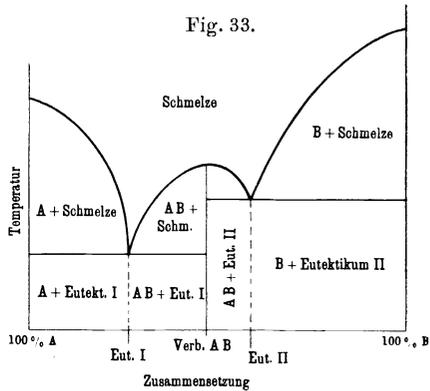


Fig. 33.



Schmelz- und Erstarrungsdiagramme.

der beiden Schmelzpunkte, Fig. 32. Zum besseren Verständnis sind die in den verschiedenen „Zustandsfeldern“ nebeneinander bestehenden Stoff- und Formarten („Phasen“) in Fig. 31 und 32 eingeschrieben.

Bilden zwei Metalle eine Verbindung, ohne daß sonst Komplikationen auftreten, so ähnelt das Diagramm zwei aneinandergesetzten von der Art des Bleies und Antimons. Die beim Erstarren auftretenden festen Stoffe sind, wenn man von dem reinen Stoff *A* ausgeht und ihm immer mehr vom Stoff *B* zusetzt: Stoff *A*, Eutektikum I, Verbindung *AB*,

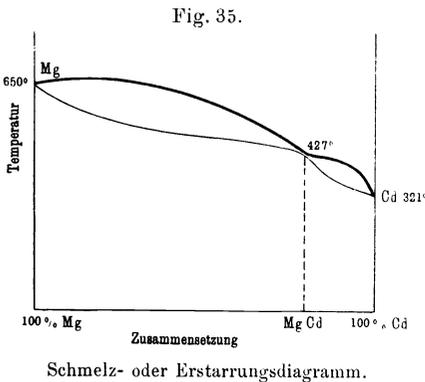
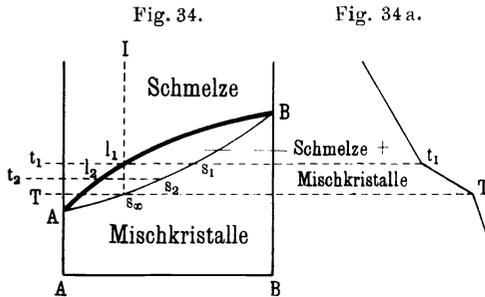
¹⁾ Die Metallographen geben meist noch die Zeitdauern konstanter Temperatur (die „Haltezeiten“) als Funktion der Zusammensetzung an, was hier nicht geschehen ist.

Eutektikum II, Stoff *B*. Man hat es also mit zwei Eutekticis zu tun, von denen das erste aus *A* + Verbindung *AB* besteht, das zweite aus der Verbindung *AB* und dem reinen Stoffe *B* (Beispiel Aluminium-Magnesium). Schematisch ist solch Diagramm in Fig. 33 dargestellt. Die geätzten Schlitze zeigen unter dem Mikroskop ähnliche Verhältnisse wie Fig. 30 a bis d.

Ganz andere Verhältnisse treten auf, wenn die beiden Metalle auch in festem Zustand miteinander mischbar sind. Die Mischbarkeit kann sich, wie in dem Falle Silber-Gold, lückenlos über den gesamten Konzentrationsbereich erstrecken oder, was häufiger auftritt, nur innerhalb eines gewissen Bereiches vorhanden sein. In vielen technisch wichtigen binären Systemen (z. B. Kohlenstoff-Eisen, Kupfer-Zink = Messing, Kupfer-Zinn = Bronze) tritt streckenweis Bildung von Mischkristallen oder, wie man auch sagt, „festen Lösungen“ auf. Von Ausnahmefällen abgesehen, haben die miteinander im Gleichgewicht stehenden flüssigen und festen Legierungen verschiedene Zusammensetzung. Das Konzentrations-Temperaturdiagramm zeigt also in dem Gebiet der Mischkristalle drei Existenzfelder: Schmelze, Schmelze + Kristalle, Kristalle. Das mittlere Feld ist durch zwei Kurven: die liquidus- oder *l*-Kurve und die solidus- oder *s*-Kurve begrenzt. Die obere, die *l*-Kurve, welche Temperatur oder Zusammensetzung beim Beginn der Kristallisation darstellt, ist stets durch thermische Analyse sicher zu finden, die untere, die *s*-Kurve, bei der die Kristallisation eben vollendet ist, ist selten sicher zu zeichnen, weil sich die Zusammensetzung des Festen während des Erstarrens ändert und sich die Gleichgewichte innerhalb der festen Phase mit äußerst kleiner Geschwindigkeit einstellen: der thermische und der mikroskopische Befund ist also ganz von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig. Durch „Abschrecken“, d. h. brutales Abkühlen mit Einsetzen einer rapiden Kristallisation erhält man die zuerst abgeschiedenen Kristalle eingebettet in eine feste Masse von der Zusammensetzung der mit den ersten Kristallen im Gleichgewicht stehenden, anders zusammengesetzten Legierung; man hat also zwei Phasen, die aber keinem Gleichgewicht entsprechen; bei besonders langsamem Abkühlen, wenn das Feste Zeit hat, sich dem jeweiligen Gleichgewicht anzupassen, gibt die gleiche Legierung ein fast homogenes Schlitfbild.

Aber der Verlauf der Kristallisation ist in dem Falle kompliziert. Eine flüssige, an *A* reiche Legierung von der Zusammensetzung I (Fig. 34) möge sich ganz langsam abkühlen; dann tritt die erste Kristallisation bei der Temperatur t_1 ein, wo die Linie I die Liquiduskurve schneidet, die zuerst ausgeschiedenen Kristalle aber sind an *B* reicher als die Schmelze, sie entsprechen der durch den Punkt s_1 auf der Soliduskurve dargestellten Zusammensetzung. Sobald die Kristallisation einsetzt, wird Erstarrungswärme frei, die Abkühlung wird langsamer, ohne daß Temperaturkonstanz eintritt: die Abkühlungskurve (Fig. 34 a) zeigt keinen Haltepunkt, nur einen Knick. Die Schmelze ist durch die

Kristallabscheidung reicher an A geworden, nach einiger Zeit entspricht ihre Zusammensetzung der des Punktes l_2 und die sich ausscheidenden Kristalle haben entsprechend die Zusammensetzung s_2 , d. h. auch sie sind reicher an A geworden, und die Temperatur ist inzwischen auf t_2 gesunken. Wir wollen annehmen, daß die Abkühlung so langsam verläuft, daß sich die Kristalle immer durch Diffusion mit der Schmelze ins Gleichgewicht setzen können, so daß immer nur eine Art von Mischkristallen vorhanden ist. Durch die Kristallausscheidung nimmt die



bis T , wobei nochmals hervorzuheben ist, daß sich der Knick bei T nur bei äußerst langsamem Abkühlen scharf abzeichnet.

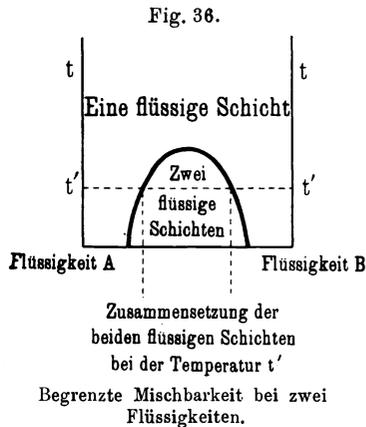
Ist ausnahmsweis die Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht stehenden flüssigen und festen Legierungen (kürzer gesagt der flüssigen und der festen Phase) gleich, so zeigen die l - und die s -Kurve in dem Punkte ein Maximum, ein Minimum oder einen Wendepunkt und beide Kurven fallen zusammen. Fig. 35 gibt etwas idealisiert das Schmelz- oder Erstarrungsdiagramm des technisch unwichtigen, aber instruktiven Systems Magnesium-Cadmium¹⁾ wieder, in dem eine

¹⁾ Cadmium (Cd) ist ein dem Zink verwandtes, selteneres Metall, das für leicht schmelzbare Legierungen und in der Elektrotechnik für Normalelemente gebraucht wird. Das Cadmiumelement von der Zusammensetzung

Menge der Schmelze dauernd ab, die Erstarrungstemperatur sinkt und die Kristalle werden durch Abscheidung von mehr A als B der Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze immerähnlicher. Schließlich ist bei der Temperatur T alle Schmelze erstarrt und die Kristalle haben schließlich die Zusammensetzung $s_\infty = l_1$; alsdann geht die Abkühlung, da keine Erstarrungswärme mehr entwickelt wird, wieder schneller vor sich, d. h. bei ganz langsamer Abkühlung zeigt die Abkühlungskurve (Fig. 34a) einen zweiten Knick bei T : man hat also im idealen Falle ein Erstarrungsintervall von t_1

lückenlose Mischkristallbildung vorhanden ist und sowohl l- wie s-Kurve in dem Punkte, der der Verbindung MgCd entspricht, je einen Wendepunkt zeigen und zusammenfallen.

Sind die beiden Komponenten nur innerhalb eines bestimmten Bereiches vollkommen miteinander mischbar, so komplizieren sich die Verhältnisse derart, daß wir nur den technisch wichtigsten der vielen möglichen Fälle betrachten und zur Erklärung wieder wie am Anfang dieses Kapitels von den einfacheren Erscheinungen bei Flüssigkeiten ausgehen wollen. Die Flüssigkeiten *A* und *B* seien nicht vollkommen mischbar; *A* kann etwas von *B* aufnehmen, und solange die Menge von *B* unter der Sättigungsgrenze bleibt, existiert nur eine homogene Lösung, nur eine einzige Schicht. Dasselbe ist der Fall, wenn man von reinem *B* ausgeht und ihm etwas *A* zusetzt. Sobald aber die Löslichkeitsgrenze überschritten ist, treten zwei flüssige Schichten auf, die miteinander im Gleichgewicht stehen: eine *A*-reiche, die etwas *B* gelöst enthält, und eine *B*-reiche, die etwas *A* aufgelöst hat, und zwar stellt jede Schicht, da sie mit der anderen im Gleichgewicht steht, eine gesättigte Lösung dar. Meist wächst die gegenseitige Löslichkeit mit steigender Temperatur, so daß die Unterschiede in der Zusammensetzung der beiden gesättigten Flüssigkeitsschichten mit steigender Temperatur immer geringer werden und bei einer bestimmten Temperatur vollkommen verschwinden, so daß man es oberhalb dieser Temperatur nur mit einer einzigen homogenen Flüssigkeitsschicht zu tun hat (vgl. Fig. 36).

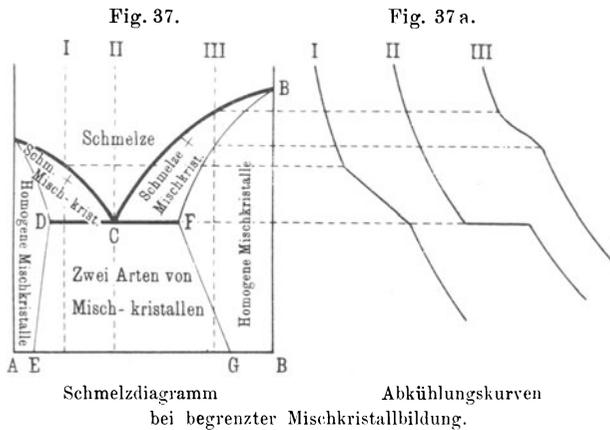


Bei demjenigen Falle der Legierungen, den wir allein behandeln wollen, liegen die Verhältnisse insofern anders, als Entmischung in zwei verschiedene Phasen nur im festen Zustand eintreten soll, also nicht zwei Flüssigkeiten, sondern zwei durcheinander gemengte Arten von gesättigten Mischkristallen miteinander im Gleichgewicht stehen sollen. Bei höherer Temperatur setzt dann das Schmelzen ein, das zunächst Schmelze + Mischkristalle liefert, und zwar soll die Zusammensetzung der Schmelze zwischen der der beiden Arten von Mischkristallen liegen, so daß die Reaktionsgleichung gilt: gesättigte Mischkristalle I + gesättigte Mischkristalle II \rightleftharpoons Schmelze. Ferner werde wie bei den meisten Flüssigkeiten das Gebiet der unvollkommenen Mischbarkeit mit steigender Temperatur kleiner. Dann erhalten wir das Diagramm 37,

Quecksilber—festes Quecksilbersulfat—Cadmiumsulfatlösung mit festem Cadmiumsulfat—Cadmiumamalgame hat eine von der Temperatur fast unabhängige Spannung von 1,018 Volt.

in das wieder die in den verschiedenen Feldern koexistierenden Phasen eingetragen sind. Man sieht, daß das bei zwei unvollkommen mischbaren Flüssigkeiten auftretende Maximum der Zweischichtenkurve fehlt. Die sicher zu beobachtenden Liquiduskurven sind fetter gezeichnet als die unsicheren Soliduslinien.

Da die Abkühlungskurven ja stets das Primäre, das experimentelle Ergebnis sind, sind in Fig. 37 a drei charakteristische Abkühlungskurven gezeichnet, I und namentlich III wieder unter der Voraussetzung äußerst langsamer Abkühlung, so daß sich Beginn und Ende der Erstarrung deutlich abzeichnen. Am einfachsten ist der Fall II, wo die vom Auftreten eines Eutektikums her bekannte Kurve (vgl. Fig. 30 d auf S. 173) resultiert. Man beobachtet einen Haltepunkt; d. h. die Temperatur bleibt



konstant, bis alles erstarrt ist, aber es entsteht nicht ein Eutektikum, sondern es bilden sich zwei Arten von Mischkristallen. Im Falle I setzt die Erstarrung bei einer höheren Temperatur ein, ist aber bei der gleichen Temperatur beendet wie im Falle II. Im Falle III erhalten wir genau die gleiche Abkühlungskurve wie in Fig. 34 a. Daß sich die homogenen Mischkristalle, die bei äußerst langsamer Abkühlung entstehen, hinterher entmischen, weil ihre Zusammensetzung bei tieferer Temperatur in die Mischungslücke fällt, macht thermisch so wenig aus, daß sich die Entmischung auf der Abkühlungskurve nicht abzeichnet.

Ehe wir nun zu dem ähnlichen System Eisen-Kohlenstoff übergehen, möge noch der Zusammenhang zwischen den Diagrammen 31 und 37 gestreift werden.

Besteht bei allen Temperaturen Nichtmischbarkeit, so geht das Diagramm 37 in das weit einfachere von Fig. 31 über: die eutektische Horizontale geht dann durch das ganze Feld von A bis B, und die Randgebiete der homogenen Kristalle schrumpfen auf die beiden Vertikallinien bei A und B zusammen. Ist umgekehrt bei allen Temperaturen Mischbarkeit vorhanden, so schrumpft der trapezförmige Teil unterhalb der eutektischen Horizontalen weg und man erhält eine Figur

mit zwei Liquidus- und zwei Soliduskurven, die in einem Minimum zusammentreffen, analog Fig. 35.

Weitere Fälle findet man in Spezialwerken diskutiert und abgebildet; es sei nochmals auf das einführende Buch von R u e r hingewiesen; Leser, die sich für theoretischere Darstellung interessieren, finden viel Material in T a m m a n n s „Heterogenen Gleichgewichten“ und „Metallographie“. Eine vollständige Zusammenstellung aller bekannten Schmelzdiagramme findet man in den Physikalisch-chemischen Tabellen von L a n d o l t-B ö r n s t e i n, 5. Auflage (Roth und Scheel 1923).

In allen bisher besprochenen Fällen waren im festen Zustand höchstens zwei Phasen nebeneinander vorhanden (reiner Stoff + Eutektikum, Verbindung + Eutektikum, zwei Arten von Mischkristallen u. dgl.); treten wie z. B. in dem technisch wichtigsten System Eisen-Kohlenstoff mitunter innerhalb eines weiten Temperaturbereichs drei feste Stoffe nebeneinander auf (z. B. reines Eisen, Carbid-Eisen-Eutektikum und Graphit), so liegt eine Übereinanderlagerung zweier verschieden stabiler Systeme vor. Der Graphit gehört dem stabilen, das Carbideutektikum dem metastabilen System an. Aber das stabile bildet sich nur bei äußerst langsamem Abkühlen, falls das Eisen siliciumfrei ist, während das metastabile System weit häufiger und technisch viel wichtiger ist. Siliciumgehalt erleichtert die Bildung des stabilen, Mangangehalt die des metastabilen Systems. Weißes Roheisen entspricht dem metastabilen, graues dem stabilen System.

Zu dieser Komplikation tritt im System Fe—C noch eine weitere, nämlich die Existenz von drei Umwandlungspunkten des reinen Eisens (vgl. S. 171). Wenn die allotropen Umwandlungen auch bei Temperaturen oberhalb von 700° vor sich gehen, sind sie doch technisch von der größten Bedeutung, da man ja durch schnelles Abkühlen („Abschrecken“) Zustände konservieren kann, die Gleichgewichten bei viel höheren Temperaturen entsprechen (vgl. z. B. die NO-Herstellung im elektrischen Flammenbogen S. 64, 65). Bei langsamem Abkühlen oder beim Wiedererwärmen („Anlassen“) auf etwa 700° erhält man stabilere Zustände (s. unten).

Andererseits brauchen wir nicht das gesamte System Fe—C zu betrachten, sondern nur bis in die Nähe der Verbindung Fe_3C , die 6,67 Proz. C enthält. Fig. 33 zeigt, daß eine Verbindung, die unzersetzt schmilzt, in dem Schmelzdiagramm vollkommen die Rolle eines reinen Komponenten spielt. Das Eisencarbid schmilzt nun nicht unzersetzt — es scheidet Kohlenstoff aus —, so daß die Verhältnisse von etwa 6 Proz. C an etwas unsicher werden, aber für die Technik kommt ein Eisen, das mehr als etwa 4 Proz. Kohlenstoff enthält, praktisch kaum mehr in Betracht. Ferner wollen wir, um das Diagramm nicht unnötig zu komplizieren, die unwichtigeren Modifikationen des reinen Eisens beiseite lassen und uns mit dem α - und dem γ -Eisen begnügen. In der Nähe der Eisenordinate ist unser Diagramm also halbschematisch.

Folgende Gefügebildner spielen im technisch benutzten Eisen die Hauptrolle:

- a) Reines, bei allen Temperaturen unter 700° stabiles α -Eisen, das man mit „Ferrit“ bezeichnet. Es ist weiß, weich, magnetisch und von Säuren und anderen Ätzmitteln leichter anzugreifen als die folgenden Gefügebildner. Mit nicht oxydierenden Säuren, also z. B. mit HCl, nicht aber mit HNO_3 , entwickelt es Wasserstoff. Kohlenstofffrei.
- b) Graphit oder die ihm ähnliche Temperkohle; schwarz, weich, chemisch so gut wie nicht angreifbar. Bei hoher Temperatur wird die feiner verteilte Temperkohle leichter oxydiert als der Graphit.
- c) Eisencarbid, Fe_3C , mit 6,67 Proz. C, „Zementit“ genannt. Von allen Gefügebildnern konstanter Zusammensetzung ist der Zementit weitaus der härteste und chemisch am schwersten angreifbare. Er ist weißgrau, bei Zimmertemperatur magnetisch; gibt mit konzentrierter Salzsäure Wasserstoff + Kohlenwasserstoffe.
- d) Das Eutektikum aus Ferrit und Zementit, von typisch lamellarer Struktur, darum „Perlit“ genannt. Die lamellare Struktur tritt namentlich bei Anätzen mit verdünnter Säure hervor, da die Ferritlamellen gelöst werden, die Zementitlamellen nicht, so daß ein deutliches Relief entsteht. Kohlenstoffgehalt 0,9 Proz.
- e) Feste Lösung von Kohlenstoff in γ -Eisen, genannt „Austenit“; sein Kohlenstoffgehalt kann bis 1,7 Proz. ansteigen. Unmagnetisch. Von den Gefügebestandteilen des metastabilen Systems der instabilste, da γ -Eisen unterhalb 720 bis 900° metastabil ist. Er zerfällt, wenn er durch Abschrecken erhalten geblieben ist, bei mäßigem Erhitzen, durch „Anlassen“, in Ferrit und Perlit oder bei höherem C-Gehalt als 0,9 Proz. in Perlit und Zementit.

Die übrigen, für den Stahlwerksmann wichtigen Gefügebildner, die nach verdienstvollen Metallographen benannt sind, sind Zerfallsprodukte der Mischkristalle von γ -Eisen und Kohlenstoff. Reines Eisen zeigt die $\gamma \rightarrow \beta$ -Umwandlung bei 910° , Kohlenstoff drückt die Umwandlungstemperatur bis zu 720° herunter. Die harten γ -Mischkristalle, die man, wenn sie nadelig sind, „Martensit“¹⁾ nennt, lassen sich natürlich nur durch schroffstes Abschrecken erhalten. Je nach der Abschrecktemperatur und der weiteren Abkühlungsgeschwindigkeit bzw. je nach der Temperatur der Wiedererwärmung (des „Anlassens“) kann man ganz verschiedene Bestandteile erhalten, wie folgendes Diagramm (Fig. 38) zeigt, daß sich, wie nochmals betont sei, auf reine Fe-C-Systeme bezieht und in bezug auf die allotropen Umwandlungen im festen Zustand stark vereinfacht ist. Es entspricht dem vorigen Diagramm

¹⁾ Martensit enthält schon etwas Ferrit, denn er ist magnetisch; weitere Zwischenprodukte sind Troostit, Sorbit, Osmondit; das Eutektikum aus γ -Mischkristallen und Zementit führt den Namen Ledeburit.

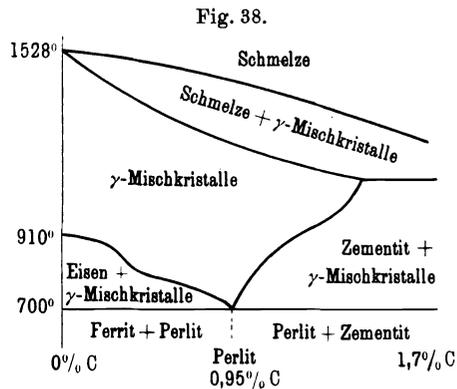
(beschränkte Mischbarkeit im festen Zustand) mit der Komplikation durch allotrope Umwandlung. Es stellt allein das metastabile System Eisen-Carbid dar, das stabile Eisen-Graphit ist nicht eingezeichnet.

Aus dem Gefüge des abgeschreckten, d. h. unterkühlten Stahls kann man also auf die Abschrecktemperatur Rückschlüsse ziehen. Martensit ist der härteste Gefügebestandteil, Perlit ist weich, die Zerfallsprodukte, die Übergänge zum Perlit darstellen, werden immer weicher; also je schroffer die Abkühlung, d. h. je instabiler der Zustand, desto härter der Stahl. Der beste Stahl zeigt ein feinkörniges, samtähnliches Gefüge, das (nach Politur und Ätzung) nur bei starker Vergrößerung aufzulösen ist. Man pflegt, um keine größeren Kristalle zu erhalten, nur auf etwa 50° über den Umwandlungspunkt $\alpha \rightarrow \gamma$ zu erhitzen.

Zusätze, wie Nickel, Mangan, Chrom, Vanadin, Wolfram verändern die Eigenschaften des Stahls, die Gefügebildner und deren Konzentrations- und Temperaturgrenzen, also den Einfluß des Abschreckens und Anlassens, von Grund aus. Die Stabilitätsgrenze

von γ -Mischkristallen kann bis in das Gebiet der Zimmertemperatur reichen. Der Stahl wird „naturhart“, Perlitbildung tritt nicht auf oder ist leicht zu verhindern. Man sieht jedenfalls, daß es unangängig ist, die Eisensorten, wie es früher geschah, ausschließlich nach dem Kohlenstoffgehalt zu klassifizieren (bis 0,5 Schmiedeseisen, 0,5 bis 1,5 Stahl, über 1,7 Gußeisen, bei den höchsten Kohlenstoffgehalten Roheisen). Ist der Kohlenstoffgehalt über 1,7 Proz., so spricht man jetzt von Roheisen, darunter von schmiedbarem Eisen. Unter Stahl versteht man jetzt ein schwefel-, silicium- und phosphorarmes Eisen, das schmiedbar und härtbar ist und eine große Zugfestigkeit hat (über 50 kg pro Quadratmillimeter); der maximale Kohlenstoffgehalt ist nach Fig. 38 1,7 Proz.; tatsächlich liegt er meist unter 1 Proz.

Kühlt man kohlenstoffreiches Eisen sehr langsam ab, so tritt, namentlich wenn erhebliche Mengen Silicium vorhanden sind, das stabile System Eisen-Graphit auf (graues Roheisen). Im Hartguß sind die äußeren Partien infolge rascher Abkühlung Zementit-Perlit, die inneren langsam gekühlten Ferrit-Graphit; dementsprechend ist das Gußstück außen hart und spröde, innen weich und zäh. Erhitzt man Eisen in Holzkohlepulver lange auf hohe Temperatur, so kann Zementit in Ferrit + Graphit oder dessen Abart „Temperkohle“ zerfallen und man



Schmelzdiagramm Eisen-Kohlenstoff.

kann unter Umständen nicht weniger als vier Gefügebildner nebeneinander erkennen: Zementit, Perlit, Ferrit, Kohlenstoff. Es lagern sich zwei Diagramme: das in Fig. 38 wiedergegebene metastabile Zementitdiagramm und das stabile, praktisch aber unwichtige Eisen-Graphit-Diagramm übereinander, die bei hohen Temperaturen, solange Schmelze vorhanden ist, fast zusammenfallen.

Wegen aller Einzelheiten, die den Rahmen dieses Buches überschreiten, sei auf die auf S. 171 zitierten Spezialwerke hingewiesen, ferner auf Oberhoffer, Das technische Eisen.

Eisenverbindungen.

Gegenüber der unendlichen Wandlungsfähigkeit und Benutzbarkeit des metallischen Eisens — richtiger der Eisen-Kohlenstofflegierungen —, spielen die Eisenverbindungen eine ganz untergeordnete Rolle. Das Eisen ist in seinen Verbindungen zwei- und dreiwertig: die Oxyde haben also die Formeln FeO (rein in der Natur nicht vorkommend) und Fe_2O_3 (Roteisenstein, s. S. 145). Der ebenda behandelte Magnet Eisenstein ist eine Verbindung von beiden [$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$] und wie alle Verbindungen aus zwei verschiedenwertigen Oxyden desselben Elements tiefer gefärbt als die Komponenten.

Die technisch wichtigsten Salze des Eisens sind die zweiwertigen, in erster Linie das Sulfat, der flaschengrüne Eisenvitriol, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Analog zusammengesetzte Verbindungen kennen wir von vielen anderen zweiwertigen Metallen wie Zink, Nickel, Kobalt, Magnesium. Da das zweiwertige Eisen mit Basen ein unlösliches (leicht oxydables) Hydroxyd, mit Sulfiden ein unlösliches (schwarzes) Sulfid bildet, kann man den billigen Eisenvitriol dazu benutzen, Ammoniak, Schwefelwasserstoff oder deren noch schlechter riechende Verbindung Schwefelammon, die sich z. B. in Abortgruben entwickeln, unschädlich zu machen.

Leichter als das Vitriol kristallisierend, leichter rein zu erhalten und weniger der Oxydation ausgesetzt, ist sein Ammoniumdoppelsalz, in dem 1 Mol. „Kristallwasser“ durch 1 Mol. Ammonsulfat ersetzt ist: das sogenannte Mohrsche Salz, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Sämtliche Vitriole bilden solche Doppelsalze, die in der Technik lieber verwendet werden als die leicht verwitternden reinen Vitriole. Will man einen galvanischen Überzug von Nickel oder Eisen herstellen, so elektrolysiert man eine Lösung des betreffenden Ammondoppelsalzes und schaltet den zu überziehenden Gegenstand als Kathode. In der „Galvanostegie“ spricht man unlogischerweise von „Verstählen“. Die weichen Kupferplatten für graphische Zwecke (Kupferstiche, Geldscheine) werden neuerdings durchweg „verstählt“, um mehr scharfe Abzüge herstellen zu können.

Ein sehr haltbares Doppelsalz, ein sogenanntes „Komplexsalz“ des zweiwertigen Eisens und des Kaliums mit dem Radikal Cyan (vgl. S. 66 ff.), ist das schön kristallisierende „gelbe Blutlaugensalz“, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

+ 3H₂O, das weder die Reaktionen des Eisens noch des Cyans zeigt, sondern eine Verbindung des Kations K mit dem Anion (FeCy₆)^{III} ist. Man gewann es früher durch Auslaugen von tierischen Abfällen nach deren Erhitzen mit Pottasche und Eisenspänen, neuerdings aus Gasreinigungsmasse (Eisenoxyd oder Hydroxyd + Kalk, das unter anderem die giftigen Cyanverbindungen des Leuchtgases absorbiert). Gelbes Blutlaugensalz gibt mit Verbindungen des dreiwertigen Eisens noch in den äußersten Verdünnungen die bekannte Farbe „Preußischblau“ als „kolloidalen“, d. h. schleimigen blauen Niederschlag, der bei den bekannten „Blaupausen“ eine Rolle spielt, auch in vielen Tinten enthalten ist. Vgl. den Versuch S. 2.

Die Salze des dreiwertigen Eisens sind nicht flaschengrün, sondern in Lösung gelbbraun gefärbt. Die Lösungen werden beim Erhitzen tiefbraun, da das Wasser sie — bei Verbindungen von starken Säuren schwach, von schwachen Säuren vollständig — in braunes Eisenhydroxyd, Fe(OH)₃, und freie Säure zerspaltet („Hydrolyse = Lösung chemischer Verwandtschaft durch Wasser). Unreines Eisenhydroxyd ist der S. 146 behandelte Brauneisenstein.

D. Kupfer.

Nächst dem Eisen ist das Kupfer das technisch wichtigste Metall, es ist edler als das Eisen, seine Herstellung sollte also einfacher sein; das ist jedoch nicht der Fall, da reine Kupfererze kaum mehr vorkommen und demgemäß das Kupfer stets von drei und mehr Metallen getrennt werden muß, ferner die wertvollen Eigenschaften des Kupfers schon durch geringe Beimengungen mancher anderer Stoffe ungünstig verändert werden. Das Kupfer ist nächst dem Silber der beste Leiter für Elektrizität und ist dadurch für den Elektrotechniker unentbehrlich. 1 m Kupferdraht von 1 qmm Querschnitt hat bei 18° einen Widerstand von nur 0,016 Ohm, enthält das Kupfer aber nur 1 Promille der landläufigen Verunreinigungen, so wächst der Widerstand um mehr als 1 Proz. Da das Leitvermögen für Elektrizität und für Wärme ungefähr parallel gehen, wird das Kupfer auch in der Heiztechnik benutzt, wo es auf gute Ableitung der Wärme ankommt, so für Feuerbuchsen in Lokomotiven, für Braukessel u. dgl.

Kupfer ist zäher und leichter schmelzbar als Eisen, weniger oxydabel, doch gibt Kupfer, das nicht mit unedleren Metallen legiert ist, beim Erstarren leicht Gase ab („Spratzen“), so daß man Stücke aus Reinkupfer nur durch Hämmern und Walzen, nicht durch Gießen in Form bringt. Dafür werden Kupferlegierungen mit Zink (Rotguß, Gelbguß, Messing) und mit Zinn (Bronze) sowie ternäre Legierungen verschiedener Art zum Gießen viel benutzt (Glockenbronze, frühere Geschützbronze, Bronze für Kunstguß, Messinggeräte und Apparate für Technik, Wissenschaft und Haushalt).

Gewisse Kupfermengen verbraucht auch die graphische Technik, von der wir nur die künstlerischen, Kupferstich und Radierung, kurz betrachten wollen. Der Kupferstecher benutzt die Weichheit des Metalls und gräbt mit Stahlgeräten verschiedener Konstruktion von Hand Vertiefungen in den polierten Kupfergrund. Der Radierer überzieht seine Kupferplatte mit einem Ätzgrund aus Asphaltlack, in den er mit leichter Hand mit der Radiernadel zeichnet, mit freier Strichlage und Schraffierung, die dem Kupferstecher versagt ist. Ziemlich konzentrierte Salpetersäure („Scheidewasser“) löst an den freigelegten Stellen Kupfer auf und schafft die zum Drucken notwendigen Vertiefungen auf chemischem Wege. Die Kupferstich- und die vom Ätzgrund befreite Radierplatte (letztere meist nach einer künstlerischen Retouche mit der Stahlnadel) werden — meist „verstählt“ (vgl. S. 182) — mit Drucker-schwärze eingerieben, die nur in den Vertiefungen haftet; die eingeschwärzte Platte wird mit angefeuchtetem, ungeleimtem Papier durch eine Presse gezogen, wobei das Papier die Schwärze aufnimmt. — Auch beim Kupferdruck wird das Metall an den unbedeckten Stellen mit Salpetersäure geätzt, nur daß die Zeichnung nicht von Hand, sondern durch ein kompliziertes photochemisches Verfahren erzeugt wird.

Geräte aus Bronze sind meist die Zwischenstufe zwischen den primitiven Werkzeugen aus Stein, Leder und Holz und solchen aus Stahl und Eisen gewesen (Steinzeit, Bronzezeit, Eisenzeit). Kupfer als ein aus durchweg lebhaft gefärbten Erzen leicht zu gewinnendes, gefärbtes Metall mußte früh auffallen; später fand man wohl durch Zufall, wo Kupfer- und Zinnerze nebeneinander vorkamen, daß die gelbe Bronze wertvoller, weil leichter gießbar, zäher und härter ist als reines Kupfer. Während die „Bronzezeit“ in Europa nur bis in den Ausgang des Altertums hineinreicht¹⁾, hat sie in eisenarmen, kupferreichen Ländern wie Japan bis zum Beginn der Neuzeit gedauert. Jetzt sucht man in dem kupferarmen Mitteleuropa die Verwendung von Kupfer, z. B. durch Ersatz durch Aluminium, einzuschränken, um von Amerika, namentlich von den Vereinigten Staaten, unabhängiger zu werden. Denn von den 800 000 Tonnen, die im Durchschnitt jährlich erschmolzen werden, fallen auf die Vereinigten Staaten rund 64 Proz., auf ganz Amerika (Chile!) etwa 87, während Deutschland aus eigenen Erzen nur an die 20 000 t gewinnt, vor dem Kriege aber mit einem Viertel der Weltproduktion der zweitgrößte Konsument war und ebensoviel verbrauchte wie seine beiden wirtschaftlichen Hauptkonkurrenten in Europa, England und Frankreich, zusammen. Während des Krieges schnellte die Weltproduktion — durch gesteigerte Gewinnung bei der Entente — bis auf 1,5 Mill. Tonnen empor, da besonders für die Führungsringe der Granaten Riesenmengen von Kupfer benötigt wurden, während wir aus Bronze- und Messinggeräten Kupfer zurückgewinnen mußten.

Im Altertum waren die Sinaihalbinsel, später bei den Phöniziern Cypern, bei den Römern Spanien die Hauptfundstätten für Kupfererze. Nach Cypern (aes Cyprium = cuprum) hat das Kupfer sein inter-

¹⁾ Charakteristisch ist, daß in der älteren Ilias die Bronze, in der jüngeren Odyssee das Eisen öfter genannt wird, doch gelten auch dort größere Geräte aus Eisen noch als Kostbarkeit. Das Härten des Stahles ist in der Odyssee schon bekannt.

nationales Symbol Cu. In der Neuzeit hat Amerika die unbestrittene Führung auf dem Kupfermarkt. Dort kommt an den großen Seen gediegenes Kupfer, im Westen und Südwesten reiches Kupfererz vor; ferner produzieren Mexiko, Peru und namentlich Chile Kupfer. Steigende Mengen liefert die Südostecke des Kongostaates, das erzreiche Catanga. Die wichtigsten deutschen Vorkommen sind die nur etwa 2 Proz. Kupfer enthaltenden Mansfelder Kupferschiefer (Absatz von unreinem Kupfersulfid aus dem Zechsteinmeer zwischen tauben Schiefer-schichten) und die Harzer Erze, die aus mehr oder minder innig gemischtem Bleiglanz, Zinkblende und Kupferkies bestehen (Rammelsberg bei Goslar und Oberharzer Werke bei Clausthal). Schließlich sind die an Erzen aller Art reichen Otavi-Minen im früheren Deutsch-Südwestafrika zu erwähnen.

Bei der Metallurgie des Kupfers handelt es sich hauptsächlich um die Trennung des Kupfers von Eisen, Blei, Zink und etwas Nickel, daneben von den schädlicheren Stoffen Arsen und dem verwandten, aber mehr metallischem Antimon und von dem ständigen Begleiter Silber (mit ein wenig Gold). Die restlose Trennung vom Silber kann den Betrieb wohl mitunter etwas komplizieren, andererseits kann man infolge des Edelmetallgehalts auch sehr arme Erze mit Gewinn verhütten, wenn auch unsere Kupferhütten zurzeit unter der amerikanischen Konkurrenz schwer zu leiden haben, da diese, in noch höherem Maße als beim Eisen, weit reichere und reinere Erze (auch Metall) verarbeiten, während sich unsere Metallurgie beim Kupfer und Eisen an Erzen entwickelt hat, die kein amerikanisches Werk verwenden würde.

Die Metallurgie des Kupfers ist im Gegensatz zu der des Eisens, wo man es auch bei uns mit wirklichen Eisenerzen zu tun hat, so einheitlich und kompliziert, weil ganz von der Art der vorliegenden Erze abhängig, daß sie nur in groben Umrissen dargestellt werden kann.

Die wichtigsten Erze sind Sulfide, die am „Ausgehenden“ des Erzganges mitunter in Carbonate [wie Malachit]¹⁾ umgewandelt worden sind; das in Deutschland häufigste Erz ist der messinggelbe Kupferkies = Kupfersulfid + Eisensulfid. Oxyde und Metall kommen in Europa kaum vor, das Metall spielt in Nordamerika immer noch eine gewisse Rolle (nach dem Fundort an den großen Seen Lakekupfer genannt).

Der theoretisch einfachste Weg Kupferkies zu verarbeiten: vollständiges Abrösten zu den Oxyden, Reduzieren des edleren Kupfers,

¹⁾ Als ein englischer Kolonialoffizier 1850 das spätere Deutsch-Südwest bereiste, erzählten ihm Buschmänner von einem grünen Berge, weit in der Wüste, aus dem sie ihre Waffen machten. Es war der Malachitfelsen von Tsumeb, den der der Wüste müde Engländer aber nicht mehr besichtigte, deswegen blieb die Wüste zunächst herrenlos. Nach Aufnahme des Bergbaues unter der deutschen Kolonialherrschaft wurde aus dem carbonatischen Felsen bald eine Grube, die sulfidische Erze lieferte, da das anstehende Sulfid nur am „Ausbiß“ in Carbonat übergegangen war.

Verschlacken des unedleren Eisens, ist nicht gangbar. Stets würden beide Metalle nebeneinander anfallen, und diese sind nicht in wirtschaftlicher Weise zu trennen. Man muß schrittweise vorgehen und den Umstand benutzen, daß das Kupfer eine verhältnismäßig größere Verwandtschaft zum Schwefel, das Eisen eine solche zum Sauerstoff besitzt¹⁾, so daß das Eisen als Eisenoxyd leicht Silikatschlacke liefert; ferner muß man die verschiedenen spezifischen Gewichte der geschmolzenen Sulfide und Silikate, die sich günstigerweise nicht mischen, zur Trennung benutzen.

Das Rösten (vgl. S. 114), d. h. das Erhitzen unter Luftzutritt, geschieht in Haufen, halbgeschlossenen Stadeln, moderner in Schacht- oder Flammöfen oder mechanischen Öfen verschiedener Konstruktion mit kontinuierlichem Betrieb, Durcharbeitung in mehreren Etagen, auf denen verschiedene Temperatur herrscht, entweder mit mechanisch bewegter Ofensohle oder häufiger mit mechanisch bewegten Krählarren. Das entweichende SO_2 wird fast ausnahmslos zu Schwefelsäure verarbeitet. Man röstet zunächst nur so weit ab, daß alles Kupfer an Schwefel gebunden bleibt, daneben ein großer Teil des Eisens, alsdann schmilzt man in Schachtöfen nieder. Dabei bilden sich, von unten an gezählt, folgende Schichten: unreines Blei, unreines Eisen, die ja (vgl. Fig. 32, S. 174) nicht mischbar sind, geschmolzenes Sulfid („Kupferstein“), Silikatschlacke, im oberen Teile des Schachtes Absatz von Zinkoxyd, Gichtgas. Die fast kupferfreie Schlacke wird häufig in Formen gegossen und als Pflasterstein verwendet. Der Kupferrohstein wird verschieden weiter behandelt. In Deutschland wird er meist nochmals partiell geröstet und abermals niedergeschmolzen, wobei eine etwas kupferhaltige Eisensilikatschlacke abfällt, die wieder in die ersten Schachtöfen wandert. Der nun schon wesentlich kupferreichere Stein heißt „Konzentrationsstein“ oder „Spurstein“. Er kann totgeröstet, d. h. so gut wie vollständig entschwefelt und in Oxyd verwandelt werden, das unreine Kupferoxyd kann man dann in Flammöfen mit Kohle (dem Puddelofen S. 161 entsprechend) oder durch Elektrolyse reduzieren. Ersteres Verfahren (Mansfeld) setzt eine komplizierte Entsilberung des Gerösteten voraus, die hier beiseite gelassen werden kann. Das Röstgut wird in Flammöfen mit etwas Steinkohle niedergeschmolzen, wobei die unedleren Metallverunreinigungen als Oxyde abgestrichen werden, dann setzt sich das Kupferoxyd mit dem Rest Sulfid nach der Gleichung $2 \text{CuO} + \text{CuS} = 3 \text{Cu} + \text{SO}_2$ zu metallischem Kupfer um; nun kommt

¹⁾ In erster Annäherung kann man häufig die Wärmetönung einer Reaktion als Maß für die chemische Verwandtschaft verwenden. Die Bildungswärme einer chemischen Verbindung schreibt man oft abgekürzt so, daß man die reagierenden Elemente in Klammern nebeneinander und die Zahl in Kilokalorien dahinter setzt:

$$\begin{array}{l} (\text{Cu}, \text{O}) = 38, \quad (\text{Cu}, \text{S}) = 11; \quad (\text{Fe}, \text{O}) = 65, \quad (\text{Fe}, \text{S}) = 17 \\ \text{Differenz } 27 \qquad \qquad \qquad \text{Differenz } 48. \end{array}$$

Die beim Kupfer kleine, beim Eisen große Differenz der Bildungswärmen entspricht dem oben in bezug auf die Verwandtschaften Gesagten.

eine primitiv anmutende Manipulation, das „Polen“ (= Pfählen): frische Äste werden in das geschmolzene Bad getaucht, der in Strömen entweichende Wasserdampf entgast das Kupfer, das Holz verkohlt und reduziert die letzten Spuren Oxydul (= niederes Oxyd, Cu_2O), das auch in Spuren das Kupfer spröde machen würde; eine kalt geschmiedete Schöpfprobe darf beim Umbiegen um 180° keine Bruchrisse zeigen. So erhält man in Mansfeld ohne Elektrolyse fast chemisch reines Kupfer.

In Amerika und neuerdings auch in Deutschland versucht man die Reaktion zwischen Oxyd und Sulfid zu benutzen, um von Rohstein oder von Konzentrationsstein in Blasapparaten direkt zu Rohkupfer zu gelangen. Da die reagierenden Massen, die sich abspielenden Reaktionen, ihre Wärmetönungen wie ihre Geschwindigkeiten ganz andere sind wie bei den Blasverfahren der Stahlindustrie, muß der Konverter auch ganz anders konstruiert sein wie die Bessemer- oder Thomasbirne (Fig. 27, S. 162). So sind z. B. die Düsen so eingerichtet, daß die Luft bis zum Schluß des Blasens nicht durch das Metall streicht, sondern schräg darüber hin. Das Eisen verschlackt mit kieselsauren Zusätzen, wobei Wärme frei wird.

Während sich die Metallurgie des Eisens nur in der Hitze und im Schmelzfluß abspielt, arbeitet man beim Kupfer auch mit Lösungen, und zwar bei der Herstellung von Rohkupfer und von feinstem Raffinadekupfer. Liegt wie in den spanischen Rio Tinto-Kiesen (S. 109) ein kupferarmes Sulfid vor, so läßt man das Kupfersulfid sich zu löslichem Kupfersulfat oxydieren (unter der Einwirkung von Luft, Regen, Zeit und sauren Grubenwässern). Die aus den Haufen abfließenden, Eisen- und Kupfersulfat enthaltenden Laugen werden durch Eintragen von Eisenabfällen entkupfert: Kupfersulfat + Eisen = Kupfer + Eisensulfat. Analog entsilbert man silberhaltige Laugen durch Behandlung mit Kupferschnitteln unter Benutzung des „Spannungsgesetzes“ (das Produkt heißt Zementkupfer bzw. Zementsilber).

Viel wichtiger ist die Elektrolyse zur Herstellung von feinstem Elektrolytkupfer, dessen Verunreinigungen oft geringer als 0,02 Proz. sind. Schwarzkupfer (in der Hauptsache Kupferoxydul) oder Rohkupfer werden in geeignet geformte große Platten gegossen und in eine schwefelsaure Lösung von Kupfersulfat gehängt. Zwischen die dicken Platten hängt man dünne Bleche aus chemisch reinem Kupfer, die man sich elektrolytisch herstellt. Die dicken Platten und die dünnen Bleche werden so mit den Polen einer Dynamomaschine verbunden, daß die Platten Anoden sind, d. h. sich auflösen, und die Bleche Kathoden, wo sich die entladenen Kupferionen der Lösung abscheiden. Man kommt mit ganz geringer Spannung aus, da in dem System unreines Kupfer — Kupferlösung — reines Kupfer kaum eine „Polarisation“, d. h. Gegenspannung auftritt; hingegen arbeitet man mit sehr hoher Stromstärke¹⁾.

1) 96 500 Amperesekunden oder Coulombs scheiden ein Grammäquivalent, d. h. ein Grammatom eines einwertigen, ein halbes Grammatom eines zwei-

Mehrere Tröge mit vielen Kupferplatten werden kaskadenförmig übereinander angeordnet, die Elektrolytlauge strömt durch die verschiedenen Tröge hindurch. Die unedleren Verunreinigungen des Kupfers gehen in Lösung, soweit ihre schwefelsauren Salze löslich sind, scheiden sich aber an der Kathode nicht ab, sondern bleiben in Lösung; die edleren Verunreinigungen bilden keine Ionen, sondern werden als Metall mechanisch aus dem umhüllenden Kupfer herausgeschält und fallen als „Anodenschlamm“, durch Kupfer und unlösliches Bleisulfat verunreinigt, zu Boden. Der silber-(und gold-)haltige Anodenschlamm wandert in die Gold- und Silberscheideanstalten. Die Lauge, in der sich Eisen und Nickel anreichern, muß von Zeit zu Zeit erneuert werden.

Kupferlegierungen. Meist verwendet man Legierungen mit drei bis vier Stoffen, unter denen aber das Kupfer immer bei weitem überwiegt, die anderen nur Zusätze sind, um die Eigenschaften des Metalls dem betreffenden Zwecke besser anzupassen. So enthält die Bronze für Maschinenteile meist 80 bis 90 Proz. Kupfer, 8 bis 16 Proz. Zinn und 2 bis 5 Proz. Zink. Die Kunstbronze ist zinnärmer; sie überzieht sich an der Luft mit einer dünnen festhaftenden Haut von Carbonat u. dgl., der „Patina“, die in reiner Luft grünlich ist („Edelpatina“), bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, infolge Bildung von Kupfersulfid, schmutzig schwarz ist. — Um die letzten Spuren Sauerstoff bzw. Oxyd aus geschmolzenen Legierungen zu entfernen, setzt man Phosphor zu („Phosphorbronze“), die aber kaum Phosphor enthält, der vielmehr als Phosphat in die Gießschlacke geht; auch Aluminium wird, wie in der Stahlindustrie, zum Desoxydieren gebraucht, wobei sich aber immer etwas Aluminium legiert. Zinkreiche Legierungen heißen Messing, das weniger fest ist als Bronze. Meist setzt man etwas Blei zu, weil die Legierung dann besser auf der Drehbank zu bearbeiten ist. Je nach dem Kupfergehalt unterscheidet man Rotguß, Tombak und Gelbguß. Zusatz von Eisen (Muntzmetall) oder Eisen und Mangan (Durametall) machen die Legierungen schmiedbarer.

Kupfersalze spielen in der Technik eine untergeordnete Rolle. Das schön blaue Kupfersulfat (auch Kupfervitriol genannt, obwohl es nicht wie die eigentlichen Vitriole 7, sondern 5 Mol. Kristallwasser enthält) dient zum galvanischen Verkupfern und wird in der Landwirtschaft zum Abtöten von tierischen und pflanzlichen Schädlingen aller Art verwendet. Auch zur Herstellung von reiner Zellulose in Form von Glanzstoffseide braucht man eine komplizierte Kupferammoniakverbindung, da diese Zellulose löst und beim Einspritzen in eine saure Lösung aus feinen Düsen wieder (fadenförmig) ausscheidet.

wertigen Elementes ab. Kupfer mit dem Atomgewicht 63,57 ist im Kupfersulfat zweiwertig, also sind für 63,57 g Kupfer $2 \times 96\,500$ Coulombs notwendig.

E. Blei.

Das weiche, schwere, leicht schmelzbare, graue Metall Blei (Pb von plumbum; Atomgewicht mit 207,2 eines der höchsten) ist schon seit dem Altertum bekannt, es wird jetzt etwa in denselben Mengen wie das Kupfer gewonnen, nur daß Europa mit den beiden Hauptproduktionsländern Deutschland und Spanien Amerika gegenüber günstiger dasteht wie beim Kupfer. Die Vereinigten Staaten produzieren und verbrauchen etwa ein Drittel des gesamten Bleies, Deutschland rund ein Sechstel; ganz Europa produzierte mehr Blei als die Vereinigten Staaten.

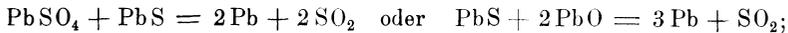
Blei wird zur Herstellung von Wasserleitungsröhren benutzt, da es sich leicht in jede Form bringen läßt und sich innen aus den Salzen des Wassers mit einer unlöslichen Haut von Sulfat, Carbonat und Chlorid überzieht, so daß kein Blei in Lösung gehen kann, was wegen der starken Giftigkeit aller Bleiverbindungen unbedingt zu verhindern ist. Eine große Menge Blei verbraucht die Elektrotechnik zur Herstellung von Akkumulatoren und Überzügen für Kabel, die chemische Industrie für die Bleikammern (s. Schwefelsäure, S. 116). Weitere kleinere Verwendungsarten sind die zur Herstellung von Schnellot (leichtschmelzbares Blei-Zinn-Eutektikum), zum Vergießen von Röhren, zur Herstellung von Lettern (Blei-Antimonlegierung), von Schrot und Kugeln für Handwaffen, von Lagermetall (Blei-Antimon-Kupfer-Zinn).

Die Metallurgie ist verhältnismäßig einfach und einheitlich, da als Mineral fast nur der graue, schwere Bleiglanz, PbS, in Frage kommt, der infolge seines hohen spez. Gew. 7,5 leicht mechanisch durch Waschen, Schüttelherde u. dgl. von anderen Erzen und von taubem Gestein zu trennen ist. In Deutschland sind der Harz, Oberschlesien (meist in dem abgetrennten Gebiet), das Erzgebirge und das Rheinland die Hauptfundorte. Carbonat und Sulfat treten dem Sulfid gegenüber ganz zurück. Auch wo das Blei wie im Harz mit anderen Sulfiden so eng vermischt vorkommt, daß eine mechanische Aufbereitung nicht möglich ist, scheidet sich das Blei schon beim ersten Niederschmelzen (vgl. beim Kupferstein, S. 186) ziemlich rein flüssig ab und kann von dem Reste getrennt werden. Stets enthält der Bleiglanz etwas Silber (in Deutschland 1 bis 2 Prom., in Amerika oft mehr). In Ländern wie Deutschland, die keine eigentlichen Silbererze besitzen, wird der größte Teil des Silbers und seines ständigen Begleiters, des Goldes, auf den Blei- (und Kupfer-)hütten gewonnen.

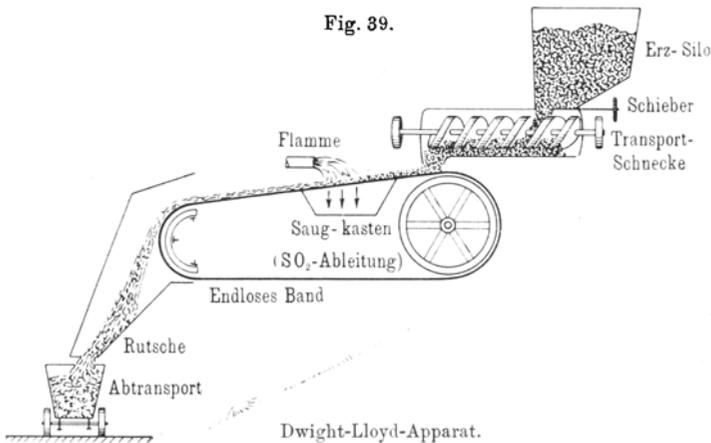
Im Prinzip geht die Verarbeitung des Bleiglances nach folgendem Schema vor sich: Rösten zu Oxyd, Reduzieren zu Werkblei, Anreichern an Silber, Verarbeiten des entsilberten Bleies zu Rein- oder Weichblei, Entsilbern des Reichbleies, Reduzieren des dabei entstehenden Bleioxyds zu Weichblei, eventuell Nachreinigung durch Elektrolyse. Oft wird neben dem goldhaltigen Silber noch etwas Antimon gewonnen. Aus Blei-Antimonlegierungen („Hartblei“) fertigt man die Lettern für die

Druckereien und den Kern der Mantelgeschosse für moderne Handwaffen an.

Wie beim Kupfer kann man das Blei durch Erhitzen von Bleioxyd oder Sulfat mit Sulfid erhalten, nach den (sehr stark vereinfachten) Formeln



aber dieses „Röstreaktionsverfahren“ setzt so bleireiche und kieselsäurearme Erze voraus, daß das Verfahren in Deutschland nicht mehr benutzt wird, während es in Amerika noch in Übung ist. In Deutschland wird ausschließlich nach dem „Röstreduktionsverfahren“ gearbeitet, d. h. zuerst wird das Erz abgeröstet, dann in Schachtföfen reduziert.



Das Abrösten muß bei möglichst tiefer Temperatur und ohne Sulfatbildung vor sich gehen, geschieht darum meist nicht in Öfen, ferner unter Zugabe von etwas Wasser und Stoffen, die die Bildung von Bleisulfat erschweren (Kalk und Kieselsäure). Man verwendet zu der „Verblaseröstung“ Konverter oder Drehtelleröfen. Ein hübsches kontinuierliches Verfahren zeigt Fig. 39: es ist der Dwight-Lloyd-Apparat, ein endloses Band aus Eisenmaschenwerk, das aus einem Silo mittels einer Schneckenvorrichtung chargiert wird; beim Weitergehen kommt das Röstgut über einen Saugkasten, eine Flamme wird angesaugt, die Masse entzündet sich, sie wird dabei abgeröstet, die Gase, in diesem Falle SO_2 , werden abgesaugt; die Masse kühlt sich beim Weitergehen etwas ab und fällt dann (eventuell noch durch ein Trommelsieb in Stücken verschiedener Größe geschieden) in eine Transportvorrichtung. Solche Apparate bürgern sich neuerdings auch in der Eisenindustrie ein, wo es gilt, fein pulveriges Erz zu agglomerieren, d. h. stückig zu machen. Da beim Bleiglanzrösten das SO_2 sofort abgesaugt wird, ist auch dadurch die Sulfatbildung erschwert, das Erz sintert zu einer porösen Masse, schmilzt aber nicht und ist im Schachtföfen leicht durch CO zu

reduzieren. Die Schachtöfen bestehen im oberen Teile aus eisernen Kästen, die mit Wasser gekühlt werden („Wassermantelofen“), es wird mit kaltem Winde gearbeitet; das sich unten abscheidende Blei wird durch ein heberartiges Rohr ständig entfernt (Ausfließen oder Ausschöpfen), ferner fließt ständig Schlacke ab, aus der sich beim Stehen meist noch etwas gemischtes Eisen- und Bleisulfid („Bleistein“) abscheidet, der in den Betrieb zurückwandert, während die Schlacke, wenn sie genügend arm an Blei und namentlich Silber ist, auf die Halde kommt. Die Gichtgase sind so arm an CO, daß man sie nicht benutzt, wohl aber verwertet man den aus den Gichtgasen abgeschiedenen Gichtstaub wieder im Betriebe.

Das anfallende „Werkblei“ ist so silberarm, daß man das Silber erst anreichert, ehe man es vom Blei scheidet. Das geschieht hauptsächlich nach zwei Methoden. Entweder benutzt man nach Pattinson den Umstand, daß das Eutektikum, das sich aus silberhaltiger Bleischmelze als erstes Festes ausscheidet, silberreicher ist als die Schmelze, und arbeitet durch systematisches Schmelzen, Erstarrenlassen, Ausschöpfen der ersten Kristalle darauf hin, möglichst nahe an das Eutektikum mit 2,5 Proz. Silber heranzukommen. Oder man benutzt nach Parkes die Tatsache, daß flüssiges Zink und flüssiges Blei wenig ineinander löslich sind, das Zink aber ein größeres Lösevermögen für Silber (und Gold) hat als das Blei. Das Edelmetall verteilt sich in konstantem Verhältnis zwischen den beiden flüssigen Schichten Zink und Blei, man wiederholt das Ausrühren mit flüssigem Zink, um praktisch alles Edelmetall in das Zink zu treiben¹⁾. Man erhält also zwei flüssige Schichten: die obere besteht aus Zink, das etwas Blei und alles Edelmetall enthält, die untere aus Blei, das etwas Zink aufgenommen hat. Beide Schichten werden von Zink befreit: der silberhaltige „Reichschaum“ kommt in Graphitretorten, die so hoch erhitzt werden, daß das Zink abdestilliert (es wandert wieder in den Betrieb); silberhaltiges Blei bleibt zurück, aus dem das Silber abgeschieden wird; das zinkhaltige Blei wird mit hochgespanntem Wasserdampf behandelt, wobei das unedle Zink zu ZnO oxydiert wird und reines oder „Weichblei“ zurückbleibt.

Das silberhaltige Blei wird durch Abtreiben auf einem „Treibherd“ vom Blei geschieden; unter Umständen reichert man das Silber noch dadurch weiter an, daß man silberhaltige Erze u. dgl. in das flüssige Bleibad „eintränkt“, wobei das Silber in die Schmelze übergeht. Der Treibherd ist ein kreisförmiger Flammofen mit kalkigem Futter und schwacher Neigung zu einem vorderen Abflußloch hin; zwei bewegliche Düsen blasen Luft auf die Beschickung; auf den Herd wird ein Hut gesetzt, da Blei etwas flüchtig ist und die Dämpfe giftig sind. Das erste Oxydationsprodukt ist antimonhaltig und gibt Hartblei. Bei

¹⁾ Entsprechend gewinnt der organische Chemiker in Wasser gelöste organische Stoffe, indem er mehrfach mit dem besseren Lösungsmittel Äther, das sich in Wasser wenig löst, ausschüttelt („Ausäthern“).

weiterem Blasen oxydiert sich das reiner gewordene Blei zu fast chemisch reinem Bleioxyd, „Bleiglätte“, die meist abfließt, während ein kleiner Teil vom Futter des Treibherdes aufgenommen wird. Schließlich zerreißt die flüssige rotgelbe Oxydhaut auf dem übrigbleibenden Metall, das ist der vielgenannte „Silberblick“, der aber keineswegs schon zu reinem Silber führt.

Die Bleiglätte wird teils in chemischen Fabriken verwertet, teils in Schachtöfen durch Kohle bzw. CO zu Rein- oder Weichblei reduziert. Elektrolytische Reinigung des Bleies ist schwer, da viele Salze unlöslich sind und das Blei Neigung hat, an der Anode Superoxyd (PbO_2) zu geben, falls man das Salz einer sauerstoffhaltigen Säure elektrolysiert; doch hat man neuerdings mit elektrolytischer Raffination in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung (vgl. S. 138) Erfolg gehabt.

Bleiverbindungen.

Blei kann zwei- und vierwertig sein, entsprechend den schon erwähnten Oxyden: der gelben Bleiglätte, PbO , und dem schwarzbraunen Bleisuperoxyd, PbO_2 ; ein gemischtes Oxyd ist die als rote Anstrichfarbe viel benutzte Mennige, Pb_3O_4 ¹⁾. Sämtliche Bleiverbindungen sind giftig, das steht der Verwendung der oft schön gefärbten Bleisalze vielfach entgegen. So ist das Bleichromat je nach der Herstellung eine feurig gelbe oder warmorange Farbe, ein „basisches“ Carbonat (das neben der CO_3 -Gruppe noch OH-Gruppen enthält) ist das bekannte Deckweiß, das alle anderen Weiß an Satttheit und Wärme übertrifft. Eine andere Schattenseite haben die Bleifarben: alle Bleiverbindungen geben mit den geringsten Spuren Schwefelwasserstoff braunes bis schwarzes Bleisulfid (Bleipapier als Reagens auf Schwefelwasserstoff, vgl. S. 22 u. 123). Auf diese Weise bräunlich gewordene Kupferstiche kann man (vorübergehend) wieder bleichen, indem man sie mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt (vgl. S. 45 f.), wodurch das schwarze Bleisulfid, PbS , in weißes Bleisulfat, PbSO_4 , übergeführt wird. — Bleioxyd erstarrt mit Glycerin ohne Volumenänderung zu einer harten Masse, wovon man beim Kitten oftmals Gebrauch macht.

Bleiakkumulator. Die wichtigste technische Verwendung von Blei und Bleiverbindungen ist die zu Akkumulatoren oder Sammlern. Unter einem Sammler oder Sekundärelement versteht man eine Batterie, die man nach dem Erschöpfen wieder aufladen kann, die also elektrische Energie, z. B. einer Dynamomaschine, in nutzbarer Form aufzuspeichern erlaubt. Zwei gitterförmige Platten aus Blei werden mit einer Bleioxyd oder Mennige enthaltenden Masse ausgestrichen, in etwa 20 prozentige Schwefelsäure gehängt und mit den Polen einer starken Batterie

¹⁾ Mennige, minium, wurde früher bei der Herstellung von Handschriften für die schön verzierten ersten Buchstaben der Kapitel u. dgl. verwendet. Darum nannte man Feinmalerei „miniatura“, woraus Miniatur für alles Kleine, Niedliche geworden ist.

oder einer Dynamomaschine verbunden, bis an beiden Bleiplatten eine gleichmäßige Gasentwicklung stattfindet (Elektrolyse der Schwefelsäure, Knallgasbildung). An der einen Platte wird durch die Elektrolyse zunächst das Bleioxyd zu metallischem Blei reduziert, an der anderen zu braunem Bleisuperoxyd oxydiert: aus zwei gleichartigen Elektroden sind zwei chemisch verschiedene geworden, die nun eine Spannung geben und elektrische Arbeit verrichten können, theoretisch bis beide Platten wieder gleich geworden sind. Die Menge Strom (Amperestunden), die man entnehmen kann, hängt in erster Linie von der Größe, Dicke und Zahl der Platten ab; die Spannung sinkt allmählich, bleibt aber bei etwa 2 Volt lange fast konstant. Wenn sie auf 1,8 Volt gesunken ist, lädt man wieder auf. Beim Entladen wird das Bleisuperoxyd zu Bleisulfat reduziert, das schwammige Blei der anderen Elektrode oxydiert sich zu Bleisulfat ($\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Bei der Arbeitsleistung, d. h. beim Entladen, wird also Schwefelsäure verbraucht, und die Konzentration der Schwefelsäure, die man am spezifischen Gewicht erkennt, nimmt ab; bei der Aufladung (Rückverwandlung des PbSO_4 in Pb einerseits, PbO_2 andererseits) nimmt das spezifische Gewicht zu, so daß man den Ladezustand des Akkumulators auch ohne Voltmeter bequem an einem in der Schwefelsäure schwimmenden Aräometer ablesen kann.

Bleiisotope; moderne Atomtheorie¹⁾.

Das Atomgewicht des Bleies, wie man es aus genauen Analysen des Chlorids und Bromids abgeleitet hat, ist 207,2. Man hat Bleisalze aus Bleierzen aller Erdteile und aller geologischen Epochen untersucht: stets enthalten 100 g Bleichlorid 74,50 Proz. Blei, woraus, da Blei zweiwertig und das Atomgewicht des Chlors 35,46 ist, nach dem Ansatz $x : 2 \times 35,46 = 74,50 : (100 - 74,50)$, das Atomgewicht des Bleies zu 207,2 folgt.

Nun fand man, daß alle radioaktiven Mineralien, namentlich alle Uranmineralien, etwas Blei enthalten, auch wenn eingesprengrter Bleiglanz selbst unter dem Mikroskop nicht zu bemerken war. „Radioaktiv“ (vgl. S. 14) bedeutet, daß das betreffende Mineral, die betreffende Verbindung oder das betreffende Element von selbst unter Aussendung von Strahlen zerfällt und neue Stoffe bildet. Die Strahlen sind chemisch und photographisch wirksam und erteilen der Luft ein starkes Leitvermögen für Elektrizität. Neben den S. 14 besprochenen α -Strahlen (doppelt geladenen Heliumatomen mit dem Atomgewicht 4,00) senden manche radioaktiven Elemente auch masselose, negativ geladene Strahlen aus, die nichts anderes sind wie die aus der Physik her bekannten Elektronen, hier β -Strahlen genannt. Wird ein β -Strahl ausgesandt, so entsteht ein neues Element, aber mit unverändertem Atomgewicht, wird ein α -Strahl ausgeschleudert, so entsteht ein neues Element mit einem um 4 kleineren Atomgewicht.

Die wichtigsten radioaktiven Elemente sind die beiden mit dem höchsten Atomgewicht: Uran = 238,2 und Thorium = 232,1. Namentlich vom

¹⁾ Näheres über diese (zwar praktisch unwichtigen, aber) theoretisch grundlegenden und höchst interessanten Dinge findet man am bequemsten in dem kleinen Buche von K. Fajans: Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen. (Vieweg, Braunschweig.)

Uran leiten sich mehrere komplizierte Stammbäume radioaktiver Elemente ab, die Uran-Radiumreihe und die „Aktiniumreihe“, so daß man das Element scherzhaft, aber treffend den „Urahn“ genannt hat. Da in reinen, d. h. bleiglanzfreien Uranmineralien das Verhältnis des Bleigehalts zum Uran-gehalt um so größer ist, je höher das geologische Alter des Minerals ist, vermutete man bald, daß das nicht radioaktive Blei ein Abkömmling des Urans, und zwar das nicht strahlende Endglied des Stammbaums wäre. Das konnte aber mit dem Atomgewicht des Bleies nicht zusammengehen, denn das Atomgewicht des Endproduktes kann sich von dem des Ausgangsproduktes, Uran mit 238,2, nur um ein Multiplum von 4, der Anzahl der α -Umwandlungen entsprechend, unterscheiden, konnte also nicht 207,2 sein, welche Zahl von 238,2 um 31, also kein Multiplum von 4, abweicht. Als man Bleichlorid aus reinen Uranmineralien in der oben angegebenen Weise analysierte, fand man, daß in 100 g nicht 74,50, sondern nur 74,39 Proz. Blei enthalten waren, was nach dem Ansatz $x : 2 \times 35,46 = 74,39 : (100 - 74,39)$ zu dem Atomgewicht 206,0, also fast genau $32 = 8 \times 4$ weniger als dem Atomgewicht des Urans führte; in der Tat konnte man acht verschiedene α -Umwandlungen in der Uranreihe feststellen. Das „plumbum de uranio“ unterscheidet sich chemisch in nichts von dem „plumbum commune“ mit dem anderen Atomgewicht. Ein Akkumulator aus plumbum commune — Schwefelsäure — Superoxyd von plumbum de uranio zeigt absolut die gleiche Spannung wie ein analog zusammengebauter gewöhnlicher Akkumulator. Die spezifischen Gewichte von Bleimetall und Verbindungen sind etwas verschieden, je nachdem ob es gewöhnliches oder Uranblei ist, aber in gleichen Volumenteilen sind stets die gleichen Massen enthalten. Das gilt auch für die Löslichkeiten der Salze.

Aus uranarmen und bleiglanzfreien Thoriummineralien hat man ein Blei mit dem Atomgewicht von rund 208 isoliert. Das Blei ist auch das Endglied der Thoriumreihe, in der sechs α -Umwandlungen bekannt sind: $232 - 6 \times 4 = 208$.

Das plumbum de thorio ist chemisch von dem plumbum de uranio und dem plumbum commune nicht zu unterscheiden. Würde man die beiden radioaktiven Endprodukte zu gleichen Teilen zusammenschmelzen, so würde ein Blei vom Atomgewicht 207 resultieren, dem man seine vornehme Abkunft mit keinem chemischen oder physikalischen Mittel mehr nachweisen könnte! Man kennt also drei verschiedene Bleiarten — tatsächlich sind es noch mehr, da in jeder radioaktiven Reihe mehrere Zwischenprodukte auftreten, die „Blei“ sind — mit verschiedenem Atomgewicht, die im periodischen System (vgl. S. 70) die gleiche Stelle einnehmen. Man nennt solche Elemente „Isotope“ von ἴσος = isos gleich und τόπος = topos, Platz, Stelle. Die in der Einleitung angeführten Sätze und Auschauungen über die konstanten Proportionen, die Wiederkehr der gleichen Verbindungsgewichte und die Elemente und ihre Atomgewichte bedürfen also einer — für die Praxis des Ingenieurs aber bisher noch nicht wirksamen — theoretischen Einschränkung. Nicht die Atomgewichte, sondern die Plätze im periodischen System sind das Ausschlaggebende¹⁾. Es sind die „Hausnummern“, und in einem Hause können unter Umständen chemisch identische, nach dem Atom- und dem spezifischen Gewicht etwas verschiedene Elemente untergebracht sein²⁾.

¹⁾ Die Isotopentheorie (s. unten) erklärt, daß das Atomgewicht bei der Einreihung in das periodische System irreführen kann (S. 125, Anm.). Der Platz im periodischen System („Ordnungszahl“, „Atomzahl“) läßt sich z. B. aus Röntgenspektren (s. S. 14) herleiten.

²⁾ In zwei Häusern können verschiedene Elemente mit gleichem Atomgewicht wohnen: bei Verlust eines β -Strahles zieht das Element ohne Änderung des Atomgewichts in das linke Nachbarhaus.

Wir wissen seit einigen Jahren, daß auch nichtradioaktive oder nicht nachgewiesenermaßen von radioaktiven Elementen abstammende Elemente Gemische von „Isotopen“ sind; das gilt für sämtliche Elemente, die ein auf Sauerstoff = 16,00 bezogenes, stark unganzzahliges Atomgewicht besitzen, z. B. Chlor = 35,46 oder Quecksilber = 200,6. Für diese hat man — mit dem Aston'schen „Massenspektrographen“; näheres vgl. in Fajans' Buch — die Isotopen 35 und 37 bzw. 197, 200, 202 und 204 nachgewiesen, aber das natürlich vorkommende Quecksilber oder Chlor ist stets das gleiche Gemisch derselben ganzzahligen Isotopen, so daß stets das gleiche, unrunde Atomgewicht resultiert. Die Atomgewichte von „Reinelementen“, d. h. solchen, die nicht Gemische von Isotopen sind, sind ganze Zahlen.

Durch mühsame fraktionierte Destillation oder Diffusion ist es gelungen, leichtere und schwerere Isotope des Quecksilbers anzureichern, ebenso bei Salzsäure, so daß die obigen Ausführungen nicht nur spektrographisch, sondern auch analytisch sicher begründet sind.

Der Unterschied zwischen der Isotopie des Bleies einerseits und des Quecksilbers und des Chlors andererseits ist ein rein chronologischer. Die Bleisotopen entstehen infolge von radioaktiven Umwandlungen noch jetzt unter unseren Augen; die anderen sind in einer uns zurzeit noch unbekanntem Weise entstanden, als die Materie von Sonne und Planeten noch ein homogener großer Gasball war. Damals haben sie sich durchgemischt und haben sich so erhalten, so daß z. B. irdisches und meteorisches Eisen, Nickel, Kobalt die gleichen, zum Teil unrunderen Atomgewichte aufweisen, d. h. in gleichen Verhältnissen gemischte Isotopengemenge sind.

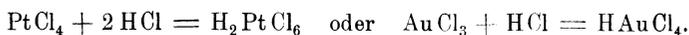
Moderne physikalische Untersuchungen, namentlich der radioaktiven Erscheinungen und der Spektren und deren Deutungen haben uns gelehrt, tief in das Innere der Atome zu schauen, die aus Wasserstoffatomen, Heliumatomen, aus positiven und negativen Ladungen (letzteres sind die Elektronen) aufgebaut sind. Die Elektronen rotieren mit Riesengeschwindigkeiten in bestimmten Verbänden auf uns bekannten, meist elliptischen Bahnen um einen kompakten, positiv geladenen Massenkern, so daß man von einem kleinen Sonnensystem und einer Analogie des Makro- und des Mikrokosmos spricht.

Es ist gelungen, mittels starker α -Strahlen z. B. aus Stickstoffatomen Wasserstoffatome „herauszuschießen“ ($N = 14 = 3 \times 4 + 2 \times 1 = 3 \times \text{Helium} + 2 \times \text{Wasserstoff}$). Die moderne Physik ist eine vergleichende Anatomie der Atome, d. h. ein Vergleich der aufbauenden Teilchen des „Unteilbaren“ geworden. Für die Praxis des Ingenieurs aber haben diese höchst interessanten Untersuchungen noch keine Bedeutung erlangt, so daß wir, ohne einen schweren Fehler zu begehen, die altmodische, starre Atomtheorie, nicht die moderne Elektronen- und Isotopentheorie benutzt haben und weiter benutzen werden.

F. Edelmetalle.

Von den sogenannten „Edelmetallen“, d. h. denjenigen, die die geringste Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, werden in der Technik (Elektrotechnik) am meisten gebraucht Quecksilber und Platin, ferner in der Photographie Silbersalze. Da in Deutschland an Edelmetallen nur etwas Silber und ein wenig Gold, und diese so gut wie ausschließlich als Begleiter des Bleies und des Kupfers vorkommen, soll die ganze Gruppe im Anschluß an die genannten Metalle abgehandelt werden.

Man denke nicht, daß alle Edelmetalle gegen Sauerstoff vollkommen unempfindlich sind. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert sich das flüssige Quecksilber langsam an der Luft: man vergleiche z. B. das Aussehen des unteren, der Luft ausgesetzten Quecksilbermeniskus in einem älteren Heberbarometer mit dem des Meniskus im oberen, evakuierten Schenkel! Lavoisier hat 1774 an Quecksilber das Gesetz von der Erhaltung der Masse und die richtige Erklärung des Rostens gefunden: Quecksilber, mit Luft mäßig erhitzt, gibt rotes Oxyd, das bei höherer Temperatur wieder zerfällt (vgl. S. 25) unter Freiwerden genau des absorbierten Sauerstoffvolumens und der ursprünglichen Menge metallischen Quecksilbers. — Silber und Quecksilber lösen sich in der Hitze in starken Säuren, wenn diese wie Salpeter- und Schwefelsäure sauerstoffhaltig sind, wobei sich die betreffenden Metallsalze und niedere Oxyde der Nichtmetalle (NO, NO₂, SO₂) bilden. Um die noch edleren Metalle Gold und Platin in Lösung zu bringen, muß man Chlorwasser oder Chlor entwickelnde Lösungen wie Königswasser (vgl. S. 80) anwenden. Silber bildet viele echte Salze, d. h. Verbindungen, die in Lösung in positiv geladenes Silberion und negativ geladenen Säurerest dissoziieren (vgl. S. 76); die Quecksilbersalze spalten in Lösung kaum mehr einfache Metallionen ab, auf die hier vorliegenden komplizierteren Verhältnisse können wir nicht eingehen; bei Gold (Au von aurum) und Platin (Pt) ist das Vermögen, Metallionen zu bilden, noch geringer, desto häufiger werden Additions- oder „Komplexverbindungen“ mit anderen Molekeln, die in der Lösung vorhanden sind, z. B.:



Diese Verbindungen sind echte Säuren, die in H-Ionen und in komplexe Anionen wie das einfach negativ geladene AuCl₄⁻ oder das doppelt geladene PtCl₆²⁻ zerfallen. Von dieser Fähigkeit, Komplexsalze zu bilden, die auch beim Silber, wenn auch in schwächerem Maße vorhanden ist, macht man Gebrauch, wenn es sich darum handelt, fein verteiltes Gold, Silber oder Silbersalze aus taubem Gestein herauszulösen. Der Bildung des fast unlöslichen Silberchlorids sind wir als charakteristischer Reaktion auf HCl und deren Salze, d. h. auf Chlorionen schon S. 26 u. 75 begegnet. 1 Liter reines Wasser löst bei Zimmertemperatur nur 1,5 mg des Salzes, ein geringer Zusatz von HCl, NaCl oder einem anderen Chlorionen abspaltenden Stoff setzt die Löslichkeit herab („Löslichkeitserniedrigung durch gleichnamige Ionen“), in konzentrierten Chloridlösungen aber ist das Silberchlorid infolge von Komplexbildung löslicher als in Wasser, so daß man chloresilberhaltige Erze mit konzentrierten NaCl-Lösungen behandelt, um das Silber zu gewinnen; metallisches Silber enthaltende Erze werden mit NaCl „chlorierend geröstet“ und dann ebenso extrahiert. Ein noch besseres Lösungsmittel für Edelmetalle und ihre Verbindungen ist eine verdünnte Cyankali- oder Cyanatriumlösung (vgl. S. 67), die auch die letzten Spuren aus den Erzen, falls diese feingepulvert sind, unter Komplexbildung auszieht.

I. Silber.

Vom lateinischen Namen argentum hat es das internationale Symbol Ag, sein Atomgewicht ist 107,88. Es kommt an verschiedenen Stellen der Erde gediegen vor, meist aber als Sulfid, Ag_2S , im Verein mit anderen Sulfiden, z. B. denen des Arsens und Antimons als Rotgiltigerz (das einzige in Deutschland gelegentlich anstehende, eigentliche Silbererz!), ferner in kleinen Mengen den Kupfer- und Bleierzen beigemischt (auf 1000 Tle. Pb rund 1 bis 2 Tle. Ag, auf rund 1000 Tle. Ag 1 bis 2 Tle. Au). Reine Silbererze (Sulfid und das charakteristische Chlorid) kommen namentlich im mittleren Teile des amerikanischen Kontinentes vor und bedingen natürlich ganz andere metallurgische Prozesse als unsere Anreicherungs- und Nebenproduktverfahren.

Als Schmuckmetall ist das Silber seit uralten Zeiten bekannt und neben dem Gold früh zum Prägen von Münzen verwandt, wozu es sich dank seiner Weichheit, seinem milden Glanze und seiner Luftbeständigkeit (außer wenn Schwefelwasserstoff vorhanden ist!) besonders gut eignet; speziell für künstlerische Münzen und Medaillen ist es weitaus das schönste Material. In der chemischen Technik benutzt man für manche Zwecke (Schmelzen und Kochen mit Alkalihydroxyden) Schalen und Tiegel aus Feinsilber, doch beschränkt der tiefe Schmelzpunkt (960°) und die große Weichheit die Verwendung. Um das Metall härter zu machen, legiert man es, meist mit Kupfer, mit dem es ein Eutektikum liefert, während es mit Gold eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet. Beim Erstarren gibt es ähnlich wie Kupfer (S. 183) unter „Spratzen“ gelöste Gase ab (Zersetzung von gelöstem Oxyd?), so daß man nur Silberlegierungen gießt.

Da stets mehr Silber als Gold gefunden worden ist und die Silberquellen namentlich seit der Entdeckung Amerikas in steigendem Maße reichlicher flossen, ist das Verhältnis zwischen dem Handelswert des Silbers und dem des Goldes, das für die Geldwirtschaft (Münzen oder Barren) wichtig ist, immer ungünstiger geworden [im Altertum 10 bis 12^1), vor dem Weltkriege 35 bis 40]. In allen großen Staaten herrscht Goldwährung, Silbermünzen haben einen festen, den Handelswert des Metalls weit übersteigenden Zwangskurs und brauchen nur bis zu bestimmten Beträgen in Zahlung genommen zu werden. Zurzeit sind in Deutschland infolge des durch die „Reparationsabgaben“ und andere Umstände zu kleinen Goldschatzes noch abnorme Verhältnisse. Vor

¹⁾ Einen interessanten Versuch, das Verhältnis auf theologischer Basis zu stabilisieren, kennen wir aus dem Altertum: das gelbe Gold wurde mit dem Sonnengott, das weiße Silber mit der Mondgöttin in Verbindung gebracht, die babylonischen Priester setzten das Wertverhältnis gleich dem Verhältnis der scheinbaren Durchmesser beider heiligen Gestirne an. Eine solche Zwangsstabilisation kann sich gegen die beiden realen Machtfaktoren „Nachfrage“ und „Angebot“ oder Verbrauch und Produktion nicht dauernd halten.

dem Kriege enthielten die deutschen Silbermünzen 90 Proz. Silber, 10 Proz. Kupfer, die 1924 geprägt sind wesentlich ärmer an Silber.

Von den etwa 7000 t Silber, die in den letzten Vorkriegsjahren jährlich erschmolzen wurden, kamen auf Canada etwa 1000 t, auf die Vereinigten Staaten 1500 bis 2000 t, auf Mexiko etwa 2400 t, auf Südamerika und Australien je etwa 500 t, wir gewannen aus eigenem Lande etwa 150 t, aber verarbeiteten viel ausländische Erze und Konzentrate, so daß wir auf über 500 t Gesamtproduktion kamen, die aber unseren Verbrauch nicht deckten.

Unsere einheimischen Silberquellen sind fast ausschließlich der Anodenschlamm der elektrolytischen Kupferraffination (S. 188) und das beim Abtreiben auf dem Treibherde zurückbleibende Blicksilber (S. 192). Gereinigt wird das Silber durch oxydierendes Schmelzen mit verschiedenen Zusätzen oder elektrolytisch in einer salpetersauren Lösung von AgNO_3 unter Verwendung von Rohsilberanoden und dünnen Feinsilberkathoden. Da Silber große Neigung zum Kristallisieren hat, ist es schwer, zusammenhängende Niederschläge zu erzeugen. (Das galvanische Versilbern geschieht nie aus AgNO_3 -Lösungen, sondern stets aus Lösungen von Komplexsalzen, z. B. von $\text{KAg}(\text{CN})_2$, wo sich das Silber nicht primär kristallinisch abscheidet, sondern sekundär durch Umsetzung des Kaliums mit der Salzlösung.) Feinkristallinische Silberabscheidung erhält man aus AgNO_3 -Lösungen bei Zusatz von kleinen Mengen Gelatine (s. Kolloide!); meist streift man die anschließenden Silberkristalle, ehe sie Kurzschluß mit den Anoden bewirken, durch eine mechanische Rührvorrichtung ab, so daß sie zu Boden fallen. Damit sie sich nicht mit dem Anodenschlamm mischen, hüllt man jede Anode in einen Musselinbeutel; denn wie bei der Kupferelektrolyse gehen die unedleren Beimengungen des Silbers (z. B. Kupfer) in Lösung, ohne sich abzuscheiden, wenn die Anreicherung in der Lösung nicht zu weit getrieben wird, während die edleren Beimengungen wie Gold sich nicht lösen, sondern nur mechanisch aus der Grundmasse herausgeschält werden und zu Boden fallen. Weiterverarbeitung s. beim Gold.

Wo Silbererze oder fein verteiltes metallisches Silber zu verarbeiten sind, löst man sie, meist nach feinem Pochen des Erzes, durch Cyanid, Thiosulfat (s. S. 124), durch Kochsalz, selten mehr durch Quecksilber heraus und scheidet das Silber aus der Lösung wieder ab, durch Elektrolyse, durch unedlere Metalle wie Zink oder auf komplizierterem Wege.

Silbersalze.

Silbersalze wirken stark desinfizierend und reizend. Am häufigsten benutzt der Arzt das Silbernitrat, AgNO_3 , nach seiner bei offenen Wunden schmerzhaften Wirkung „Höllenstein“ genannt. Aber auch wenig lösliche, darum weniger stark wirkende Silbersalze organischer Säuren werden angewandt. Die wichtigste Verwendung der Silbersalze aber ist die in der Photographie. Die unlöslichen Silberhaloide AgCl , AgBr , AgJ werden durch Licht zersetzt, und zwar durch kurzwelliges

Licht am stärksten. Das weiße AgCl läuft schon in diffusem Licht bläulich an, wird im scharfen Sonnenlicht schwarz. Bei kurzer Belichtung einer Emulsion von Silberhaloid (meist in Gelatine) tritt zunächst keine sichtbare Wirkung auf; wenn man aber eine reduzierende Substanz auf die Emulsion bringt, erscheint das „latente“ Bild als mehr oder weniger dunkler Hauch von metallischem Silber („Entwickeln“); das vom Licht nicht veränderte Silberhaloid wird durch Behandeln mit Thiosulfatlösung entfernt (vgl. S. 124): die Platte wird „fixiert“. Auf die physikalisch-chemischen Einzelheiten der Photographie kann nicht eingegangen werden. Es ist klar, daß die Platte ein sehr feines „Korn“ haben muß, daß keine Spur Thiosulfat vor dem Entwickeln auf die Platte kommen darf, daß man sehr gut auswaschen („wässern“) muß, sonst bildet sich durch Zersetzung des Thiosulfats und anderer Schwefelsalze, die dem Entwickler zugegeben werden, mißfarbiges Silbersulfid. An den unbelichteten Stellen ist die Platte hell, an den belichteten dunkel von kaum durchsichtigem, metallischem Silber, sie ist also ein „Negativ“, durch das man beim „Kopieren“ auf mit Silbersalz getränktem Papier ein Positiv im Licht durchschabloniert. Die Kopie muß ähnlich wie die Platte behandelt, d. h. vor allem vom unzersetzten Silbersalz befreit werden. Um schönere Töne zu erhalten, badet man die Kopie mit verdünnten Lösungen, die Gold- oder Platinsalze enthalten, wobei sich auf dem Silber spurenweis Gold oder Platin absetzt.

II. Gold.

Als einziges gelbgefärbtes, schweres, sauerstoffbeständiges, leicht formbares, seltenes Metall ist es in allen Erdteilen seit unvorndenklichen Zeiten bekannt und zu Schmuck- und Handelszwecken geschätzt. Es war die Werteinheit, auch ehe man Münzen prägte. In Kleinasien (Sage vom goldenen Vlies, Krösus), Indien, Afrika, Arabien fand man größere Mengen, später gewann man es aus dem Sand der deutschen Flüsse, namentlich des Rheins (Nibelungensage) in kleineren Mengen; nach der Entdeckung Amerikas strömten namentlich aus Peru große Mengen Gold nach Europa. Am stärksten stieg die Produktion nach Entdeckung der goldhaltigen Distrikte in Californien, Australien, Transvaal, Alaska. Von den etwa 700 t jährlicher Erzeugung in normalen Zeiten stammen jetzt etwa 38 Proz. aus Transvaal, 21 Proz. aus den Vereinigten Staaten, 14 Proz. aus Australien; Asien und namentlich Europa steuern wenig bei. Deutschland gewinnt vielleicht 100 bis 200 kg aus Rohsilber; das Waschen der Flußsande ist ganz aufgegeben.

Man schätzt, daß seit der Entdeckung Amerikas etwa für 55 Milliarden Goldmark Gold gefunden worden ist¹⁾ und daß beim Kriegsausbruch etwa 20 Milliarden Goldmark als gemünztes Metall im Umlauf waren, von denen die Reichsbank etwa 5 Proz. thesauriert hatte. In-

¹⁾ Man vergleiche damit die von Deutschland geforderten Summen!

folge der auch durch Legierung mit Kupfer oder Silber nicht zu behebenden Weichheit nutzen sich alle umlaufenden Münzen ab. Viel Gold wird zu Schmuckstücken verarbeitet, steigende Mengen verbraucht die Zahntechnik, während in der Industrie kaum Gold gebraucht wird: es ist zu weich und schmilzt vor allem zu niedrig (1064°). Viel Gold geht durch Abrieb verloren. Infolge seiner Duktilität kann man es außerordentlich dünn auswalzen (bis zum Durchscheinen, obwohl die guten Leiter der Elektrizität sonst nicht durchsichtig sind, sondern das Licht reflektieren, vgl. den Unterschied zwischen Diamant und Graphit).

Gold kommt (wie Platin) auf primärer Lagerstätte als Berggold und häufiger auf sekundärer Lagerstätte als Wasch- oder Seifengold vor. Primär steht es oft in Quarz, seltener in Schwefelkies an. Die Gewinnung geschieht meist durch Zerkleinern (Pochen) und Waschen, meist unter Zugabe von Quecksilber, mit dem sich Gold leicht zu einem silberweißen Amalgam verbindet. Die abfließende Trübe wird mitunter in geteerten Fässern mit Chlor behandelt, stets ist die letzte Methode ein Ausziehen mit ganz verdünnten Cyankali- oder billigeren Cyanatriumlösungen. Durch Blei oder Zink schlägt man aus den Lösungen das Gold nieder, schmilzt es oxydierend, um es von unedleren Beimengungen zu trennen; die letzte Reinigung geschieht auch hierbei oft elektrolytisch in salzsaurer Lösung mit Rohgoldanoden und dünnen Feingoldkathoden, Silber fällt als unlösliches AgCl aus, Spuren von Platin, die auch unser spärliches Gold enthält, bleiben als komplexes H_2PtCl_6 in Lösung.

Riesige Mengen Gold finden sich im Meer, sind aber schwer daraus zu gewinnen. Die Kupferplatten, mit denen die Schiffe oft beschlagen werden, um das Anwachsen von Tang und Algen zu vermindern, enthalten nach langer Seefahrt, namentlich an Küsten, wo Gold ansteht oder goldhaltige Flüsse münden, merkliche Mengen Gold und Silber.

III. Platin.

Platin ist als hochschmelzendes, kaum oxydables, auch gegen Salzschnmelzen und weitaus die meisten Säuren unempfindliches Metall für den Chemiker und den Elektrotechniker schlechthin unentbehrlich. Alle Ersatzstoffe (Quarz, Spezialstähle, andere Legierungen) sind Surrogate, die nur in einzelnen Fällen angewendet werden können. Man fand das Platin zuerst im nördlichen Südamerika als Begleiter des Goldes und nannte es, weil es silberähnlich war, nach dem spanischen Wort für Silber plata „Platin“. Später fand man größere Mengen Platin im Ural, fast ausschließlich auf sekundärer Lagerstätte in „Seifen“. Die russische Produktion, die vor dem Kriege 5 bis 8 t betrug, ist stark zurückgegangen; von den übrigen Fundstätten ist die ergiebigste der erste Fundort: Columbien (rund 1000 kg). Neuerdings hat man in Transvaal in dem goldreichen Waterbergdistrikt vielversprechende Aufschlüsse gemacht. All die spezifisch schweren Edelmetalle (Silber 10,50;

Gold 19,3; Platin 21,4; Quecksilber 13,55) kommen in der leichten Erdrinde eben nur als gelegentliche Gäste, als Grüße der Tiefe, vor und finden sich in dem spezifisch schwereren Erdinnern voraussichtlich in größeren Mengen (vgl. S. 131).

Platin wird in der chemischen Industrie, in der Zahnheilkunde, in der Elektrotechnik und leider in steigendem Maße auch in der Juwelier-technik verarbeitet. So vornehm ein Platinschmuckstück mit Perlen oder Diamanten aussieht, sollte der Snobismus doch vor einem in lebenswichtigen Techniken unentbehrlichen Metall haltmachen und nicht es verteuern helfen! Das Platin hat denselben Ausdehnungskoeffizienten wie gewöhnliches Glas, man kann also Platindrähte in Glas einschmelzen, ohne daß beim Abkühlen Sprünge auftreten; da sich außerdem Platin im Gegensatz zu Silber, Kupfer, Blei und Gold schwer mit Quecksilber legiert, „amalgamiert“, ist durch Glas geschmolzener Platindraht, eventuell in Quecksilber tauchend, für sehr viele elektrolytische Apparaturen der ideale Kontakt bzw. die ideale Stromzuführung in elektrischen Glühlampen, Röntgenröhren u. dgl. Man hat sich auch da mit verschiedenen, zum Teil sehr komplizierten Legierungen, die man oberflächlich schwach platiniiert, helfen können, aber bei starker Belastung ist Platin immer noch unentbehrlich. In der chemischen Industrie schränkt man den Verbrauch des Platins nach Möglichkeit ein (vgl. Konzentration von Schwefelsäure, S. 120), aber da feinverteiltes Platin ein fast universeller Katalysator ist, sind in der Schwefelsäure- und Stickstoffindustrie große Mengen Katalysatorplatin festgelegt. Vor allem aber gebraucht man Platin für Schmelztiegel, Schalen zum Eindampfen und Veraschen, für Elektroden u. dgl. Da die Verwendung stieg, die Produktion nicht nachkam und großzügige Spekulation das Mißverhältnis zwischen Angebot und Nachfrage noch verschärfte, hat sich der Preis in den 40 Jahren vor dem Kriege verzehnfacht (pro Gramm 1870 70 \mathfrak{S} , 1914 7 \mathcal{M}), stieg dann im Kriege, weil wir für die Stickstoffindustrie große Mengen gebrauchten (vgl. S. 57); nach dem Kriege ging die russische Produktion stark zurück, so daß der jetzige Preis über doppelt so hoch ist als 1914.

Dem Platin sind meist einige platinähnliche Metalle beigemischt, von denen das Palladium durch seine Absorptionsfähigkeit für Gase, namentlich Wasserstoff (vgl. S. 34), und das Iridium wegen seiner größeren Härte, Unangreifbarkeit und schwereren Schmelzbarkeit für einzelne Zwecke wissenschaftlicher Art (vgl. z. B. S. 38) unentbehrlich sind.

Ein drittes Element der Platinfamilie, das Rhodium, spielt bei der Messung hoher Temperaturen eine wichtige Rolle. Sein Schmelzpunkt liegt noch höher als der des Platins (1970 gegen 1764°). Oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers (s. unten), wo also Quecksilberthermometer versagen, mißt man zunächst mit Thermoelementen, d. h. zusammengeschweißten Drähten aus zweierlei Material, deren Schweißstelle der zu messenden Temperatur ausgesetzt ist, während angelötete

Drähte, die zu einem elektrischen Meßinstrument führen, 0° oder ungenauer Zimmertemperatur haben. Bei mittelhohen Temperaturen, etwa bis 900°, kombiniert man die Kupfer-Nickel-Legierung „Konstantan“ mit Kupfer, Eisen, Silber oder Wolfram. Bei noch höheren Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Platins mißt man mit Thermoelementen aus Platin und einer Legierung aus 90 Platin, 10 Rhodium. Die elektromotorische Kraft der Thermokette ist bei hohen Temperaturen etwa 1 Millivolt pro 100°. Oberhalb von 1700° mißt man die Temperatur optisch nach der Intensität der Strahlung.

IV. Quecksilber.

Es ist als das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, dazu spezifisch schwere Metall unter allen Edelmetallen für die Technik das wichtigste und für wissenschaftliche Arbeiten gar nicht zu entbehren für Thermometer, Barometer, Manometer und elektrische Kontakte. Es hieß bei den Antiken hydrargyrum, d. h. flüssiges Silber, unserem Quecksilber entsprechend, daher stammt sein internationales Symbol Hg. Da es von den Alchimisten mit dem Merkur verglichen wurde (leicht beweglich, zu vielen Dingen zu gebrauchen), spricht der Chemiker noch häufig von Merkuro- oder Merkurverbindungen, je nachdem ob das Metall in der betreffenden Verbindung ein- oder zweiwertig ist. Das rote Quecksilberoxyd, HgO, heißt also vielfach Merkurioxyd.

Das Atomgewicht des Quecksilbers ist 200,6 (unrund, weil aus ganzzahligen Isotopen zusammengemischt, vgl. S. 195); dem hohen Atomgewicht entspricht ein hohes spezifisches: bei 0° 13,5955, bei 20° 13,5461. Eine Quecksilbersäule von 760 mm, die dem normalen Druck der Atmosphäre im Meeresniveau die Wage hält, wiegt pro Quadratzentimeter Querschnitt ein wenig über 1 kg. Das Quecksilber erstarrt bei $-38,9^{\circ}$ silberweiß, unter 760 mm Druck siedet es bei $+357^{\circ}$, doch kann man es bis gegen 500° als Thermometerflüssigkeit gebrauchen, da der Siedepunkt mit dem Druck ansteigt (Siedepunkt bei 2 Atm. 400°, bei 8 Atm. 500°); man füllt die Thermometerkapillare mit Stickstoff, der durch das aufsteigende Quecksilber komprimiert wird, so daß die Bildung von Dampfblasen an irgend einer rauhen Stelle der Kapillaren vermieden wird und der Quecksilberfaden nicht reißt. Nur darf das Glas nicht weich werden und dem Druck nachgeben.

Das Quecksilber ist unsere Einheit zur Reproduktion von elektrischen Widerständen: es kann durch Destillation leicht gereinigt werden, nimmt, in eine kalibrische Kapillare gefüllt, ohne mechanische Verarbeitung (die den spezifischen Widerstand stets beeinflußt), Drahtgestalt an: eine Säule von 1 qmm Querschnitt, 106,30 cm Länge und 0° hat nach internationaler Festsetzung den Widerstand von genau 1 Ohm¹⁾.

¹⁾ Daran ändert auch die Entdeckung der Quecksilberisotopen nichts: die gleichen Volumina aller Isotopen haben den gleichen Widerstand, nur das Gewicht ist etwas verschieden, da Atomgewicht : spezifisches Gewicht

Meist mit Silber legiert (als „Silberamalgam“) kommt Quecksilber in der Natur metallisch vor, das häufigste und wichtigste Mineral ist aber das rote Sulfid, HgS , der Zinnober. An der Luft gibt HgS in der Hitze SO_2 und Hg -Dampf, der aufgefangen wird. Die Gewinnung ist also einfach, so daß man noch Erze mit Gewinn verarbeiten kann, die weniger als 1 Proz. Quecksilber enthalten. Die wichtigsten Fundorte sind Spanien, Californien, Krain, Toskana, Mexiko. Zurzeit liefert Italien, dem Idria in Krain zugefallen ist, etwa 50 Proz. der Weltproduktion, die nur rund 3000 t pro anno beträgt; Spanien liefert rund 38 Proz., die Vereinigten Staaten 11. Der Zinnober wird, je nachdem ob das Erz pulverig oder stückig ist, in Schacht- oder Schüttöfen verschiedener Bauart erhitzt, meist mit etwas Kohle und mitunter etwas Eisenabfällen, um Schwefel zu binden. In großen eisernen U-Röhren, die unten offen sind und in wassergefüllte Näpfe tauchen, schlägt sich sehr unreines Quecksilber nieder, das durch Teer, Quecksilbersalze, Säuren verunreinigt ist. Es wird aus dem Schlamm ausgepreßt, durch Destillation gereinigt und in eisernen Flaschen versandt, da Eisen (Nickel und Kobalt) die einzigen Metalle sind, mit denen es sich nicht legiert. Bei der Gewinnung gehen rund 10 Proz. des Quecksilbers verloren, was um so unangenehmer ist, als Quecksilberdampf und alle Quecksilberverbindungen schwere Gifte sind.

Quecksilberverbindungen.

Sie werden namentlich in der Medizin viel als starke Desinfektionsmittel und Arzneien gebraucht: das Merkurochlorid, HgCl oder wahrscheinlicher Hg_2Cl_2 , das unlöslich ist, das Kalomel, als Desinfektions- und Abführmittel, das lösliche und darum sehr giftige Merkurichlorid, HgCl_2 oder Sublimat als stärkstes Desinfektionsmittel und Spezifikum gegen gewisse Krankheiten¹⁾ (neben in Fett fein verteiltem metallischen Quecksilber = grauer Salbe).

= Atomvolumen stets gleich bleibt (bei plumbum commune 207,2:11,34 = 18,27, bei plumbum de uranio 206,0:11,27 = 18,28). Die Definition der Quecksilbernormalen des Ohm darf sich also nur auf Länge und Querschnitt (Volumen), nicht auf Länge und Inhalt nach Gewicht stützen.

¹⁾ Aus rotem Oxyd und einem Alkalichlorid, z. B. Salmiak, nach der Reaktion gewonnen: $\text{HgO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$; von Paracelsus aus komplizierten alchemistischen Überlegungen heraus als Heilmittel gegen die damals epidemische Syphilis angewandt, später wahllos, meist mit tödlichem Ausgang gegen Pest und andere Seuchen benutzt. Vgl. Fausts Erzählung beim Osterspaziergang:

Da ward ein roter Leu (HgO), ein kühner Freier (eine starke Base) / Im lauen Bad (Wasserbad) der Lilie (NH_4Cl) vermählt (vermischt) / Und beide dann mit offenem Flammenfeuer / Aus einem Brautgemach ins andere gequält (aus der Retorte in die Vorlage sublimiert). / Erschien darauf mit bunten Farben (Farben dünner, stark brechender Blätter) / Die junge Königin im Glas, / Hier war die Arznei; die Patienten starben . . .

G. Zink.

Unedler als alle bisher behandelten Metalle, in allen Primärbatterien (Trockenelementen, Bunsen-, Tauch-, Daniell-Batterien) als der unedle Pol benutzt, der sich auflöst; zur Herstellung von Messing, zum Verzinken von Eisenblech und Draht, im Haushalt für Wannen, Eimer u. dgl., zur Dachbekleidung, zur Wasserstoffentwicklung viel gebraucht. Die Metallurgie ähnelt in einem Punkte der des Quecksilbers, da auch das Zink in gasförmiger Form gewonnen wird; das Element ist so unedel, daß eine Reduktion des Oxyds durch Kohle lebhaft erst bei Temperaturen eintritt, die über dem Siedepunkt des Metalls liegen (Schmelzpunkt 419,4, Siedepunkt 906°).

Die für uns wichtigsten Zinkerze sind das Sulfid, Zinkblende, ZnS und das Carbonat, $ZnCO_3$ oder Galmei, in anderen Erdteilen, namentlich Amerika, auch Silikate. Vor der Abtrennung Oberschlesiens war Deutschland auf dem Zinkmarkt führend, jetzt liefert Amerika am meisten, da unsere anderen Vorkommen (Rheinland, Harz und kleinere) gegen das oberschlesische zurückstehen. Weltproduktion vor dem Kriege etwa 1 Mill. Tonnen.

Zinkblende muß man, um sie vollständig abzurösten, wobei auch das sich leicht bildende Sulfat zersetzt werden muß, sehr hoch erhitzen. Um nicht zu verdünntes und schwer in Schwefelsäure umzuwandelndes SO_2 zu erhalten, röstet man meist in Muffelöfen, bei denen der dreistöckige Röstraum vom Feuerungsraum getrennt ist (Außenheizung). Zum Reduzieren wird das Zinkoxyd mit Kohlenklein in schmale, lange Muffeln aus feinem Ton gefüllt, die (ebenfalls von außen) bis auf 1100° erhitzt werden, mittels Gasfeuerung mit Regeneratoren wie beim Siemens-Martin- und Tiegelofen. Das Verfahren ist sehr mühsam und umständlich, da etwa 22 Stunden geheizt werden muß und für Entleeren, Ersetzen der empfindlichen Muffeln und Chargieren nur etwa zwei Stunden zur Verfügung stehen. Das Ausbringen ist bei weitem nicht quantitativ, da alles Silikat, Sulfid und Sulfat nicht mit reduziert wird und immer beträchtliche Mengen Zink in die Retortenwand gehen. Ein Teil des Zinks sammelt sich in Vorlagen flüssig an, der Rest wird in vorgesteckten Blechröhren (Allongen) aus dem Dampfzustand in Pulverform (durch kleine Mengen Oxyd verunreinigt) als Zinkstaub gewonnen. Versuche, kontinuierlich mit stehenden Retorten und Abstechen des flüssigen Zinks zu arbeiten, haben erst bei Abfallzink zu Resultaten geführt. Die Zinkgewinnung ist das unerfreulichste Kapitel der ganzen Metallurgie!

Das Zink kann durch Umschmelzen oder Destillation, ferner, wenn auch mit Schwierigkeiten wegen seiner Unedelkeit, elektrolytisch gereinigt werden. Infolge seiner großen Neigung zu kristallisieren ist es spröde und kann nur in der Hitze zu Blech verwalzt werden. An

der Luft überzieht es sich mit einer zusammenhängenden Schutzschicht aus Oxyd und Carbonat, so daß es sich in feuchter Luft besser hält als das edlere Eisen, bei dem das oberflächlich gebildete Oxyd als Rost abblättert, darum das Verzinken von Eisengegenständen!

Zinkverbindungen.

Das Zink ist zweiwertig. Sein Oxyd ZnO wird als Zinkweiß, da es im Gegensatz zum Bleiweiß auch in schwefelwasserstoffhaltiger Luft seine Farbe nicht ändert, als Anstrichfarbe viel benutzt, wenn seine Deckkraft auch weit geringer ist als die des Bleiweißes. Man stellt ZnO z. B. aus den bei der Verarbeitung von gemischten Erzen abfallenden Zinksilikat enthaltenden Schlacken her, indem man das Zink mit Koks in großer Hitze austreibt, wobei sich der primär entstehende Metalldampf an der Luft sofort zu ZnO oxydiert. Die große dabei abfallende Wärmemenge wird in Abwärmekesseln zum Teil ausgenutzt — ZnO wird auch in der Medizin zur Herstellung von Salben u. dgl. viel verwendet.

Eine andere weiße Farbe, die viel benutzt wird, ist das Gemisch von unlöslichem weißen Zinksulfid und unlöslichem weißen Bariumsulfat, das beim Vermischen von Zinkvitriol- und Bariumsulfidlösungen entsteht: $ZnSO_4 + BaS = BaSO_4 + ZnS$ („Lithopone“). Während die natürliche Zinkblende braun ist, ist das aus Lösungen gefällte ZnS weiß (vgl. den Versuch mit Schwefelwasserstoff S. 123). Die löslichen Zinksalze sind giftig und werden mitunter als Desinfektionsmittel verwendet, namentlich das sehr lösliche Zinkchlorid, das in konzentrierten Lösungen Cellulose zum Quellen bringt. Davon macht man Anwendung bei der Herstellung von Vulkanfiber und beim Imprägnieren von Grubenholzern, deren Faulen durch die Gegenwart von Zinkchlorid fast ganz verhindert wird.

Anhang: Cadmium.

Dem Zink ist in den Erzen fast immer etwas Cadmium beigemischt, namentlich in den oberschlesischen Zinkblendes. Der Name leitet sich von dem lateinischen Ausdruck für Zinkblende, *cadmia*, ab. Das Cadmium, Cd , ist dem Zink sehr ähnlich, nur etwas edler und noch leichter flüchtig, so daß es sich bei der Zinkgewinnung oder bei der fraktionierten Destillation behufs Reinigung des Zinks in dem ersten Destillat anreichert.

Es wird (vgl. S. 176) zur Herstellung der Normalelemente benutzt. Sein Sulfid hat eine leuchtend gelbe Farbe: $CdS = \text{Cadmiumgelb}$.

H. Zinn.

Von den Gebrauchsmetallen ist das Zinn nächst dem Nickel das seltenste, da es nur an wenigen Stellen der Erde in abbauwürdiger Menge vorkommt, und zwar fast ausschließlich als Dioxyd oder Zinnstein. Das Erz ist durch hohes spezifisches Gewicht (fast 7) und gute Kristallisation ausgezeichnet und war schon im Altertum bekannt, wo

es in Hinterindien und später von den Phöniziern aus Cornwall („Zinninseln“) gewonnen wurde. Im Mittelalter lieferte das sächsisch-böhmische Erzgebirge erhebliche Mengen Zinn, doch ist der Bergbau zum Erliegen gekommen. Bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts war das Zinn, vor der Einführung des Porzellans, das Material, aus dem Geschirre aller Art hergestellt wurden, zum Teil kunstvoller Art, da das Zinn leicht schmilzt und die Formen gut ausfüllt (Blüte der Zinngießerei zur Zeit der Hochrenaissance).

In der Neuzeit stammt etwa 60 Proz. alles Zinns aus Asien (Siam, Hinterindien, Sundainseln, Singapore, Banka, Billiton); etwa 30 Proz. kommen jetzt aus Bolivien. Die jährliche Weltproduktion beträgt etwa 120 000 t; der Hauptverbraucher ist zurzeit Nordamerika, namentlich zur Herstellung von „Weißblech“, d. h. verzinntem Eisenblech. Aus alten Konservendbüchsen u. dgl. gewinnt man nach eleganten Entzinnungsverfahren große Mengen Zinn oder Zinnverbindungen zurück (Entzinnen durch Elektrolyse oder durch Chlorierung).

Bei dem Zinnstein handelt es sich, außer in Bolivien, meist um „Seifenzinn“, d. h. aus- und zusammengeschwemmte Vorkommen an sekundärer Lagerstätte, wie beim Gold und Platin.

Nach der lateinischen Bezeichnung stannum hat das Zinn das internationale Symbol Sn. Im Prinzip ist die Metallurgie des Zinns sehr einfach. Das Erz wird durch Waschen oder magnetisch angereichert, wobei der Magnet einige der begleitenden Erze zurückhält. Eventuell röstet man Schwefel und Arsen fort; andere wertvolle Verunreinigungen wie Wolframerze werden durch vorsichtiges Schmelzen mit Soda und Ausziehen des Natriumwolframats mit Wasser entfernt; die Hauptverunreinigung ist Eisenerz, mitunter Blei. Das Erz wird in Flammöfen mit Magerkohle als Reduktionsmittel geschmolzen, das Metall abgestochen und durch Umschmelzen oder Polen (vgl. Kupfer S. 187) von den Verunreinigungen befreit. In praxi ist die Verarbeitung der Erze auf Metall recht schwierig und unerfreulich, da das Metall außerordentlich leicht schmilzt (Schmelzp. 232°), sehr dünnflüssig ist und auch durch die feinste Undichtigkeit des Herdes versackt. Man kühlt den Herd unterwärts durch Luft und bringt einen „Keller“ an, in dem sich das durchgelaufene und wieder erstarrte Zinn sammelt. Außerdem hat das Zinn die Neigung, nicht nur mit Säuren wie Kieselsäure, sondern auch mit Basen Salze zu bilden, d. h. zu verschlacken, da das Zinndioxyd zugleich eine schwache Base und eine schwache Säure („amphoter“, d. h. zweiseitig) ist; vgl. Al_2O_3 S. 155.

Die anfallenden Schlacken müssen daher immer mehrmals eingeschmolzen werden (oft mit einem Zusatz von Kalk und etwas Eisenabfällen), bis sie abgesetzt, d. h. auf die Halde gebracht werden können. Mit den Schlacken werden Zinnabfälle zusammen verarbeitet. Das Reinigen kann durch Seigern geschehen. Die Hauptverunreinigung, das Eisen, schmilzt so viel höher als das Zinn, daß das Eutektikum (vgl. Fig. 31 S. 174) ganz nach der Zinnseite verschoben ist, das zuerst

Erstarrende also fast reines Zinn ist und die später auskristallisierenden Massen, die „Härtlinge“, eisenhaltiger sind. Blei kann durch Polen entfernt werden. Bei dem durch das Eintauchen von feuchtem Holz stattfindenden Aufschäumen oxydiert sich das unedlere Blei leichter als das Zinn. Der „Poldreck“ wandert mit den Schlacken und den Härtlingen wieder in den Ofen.

Das Zinn zeigt deutliche Allotropie. Das bekannte weiße und duktile Zinn (spez. Gew. 7,3) zerfällt von selbst bei großer Kälte in ein graues Pulver von weit kleinerem spezifischen Gewicht (5,7). Genaue Messungen haben ergeben, daß beide Modifikationen bei 20° miteinander im Gleichgewicht stehen, aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung ist so gering, daß der Zerfall, wenn die graue Modifikation nicht anwesend ist, erst bei sehr tiefen Temperaturen merkbar wird (metastabiles „Gleichgewicht“). Impft man aber das weiße Zinn mit grauem, so setzt die Umwandlung immer rascher ein, sobald die Temperatur unter der Gleichgewichtstemperatur liegt („Zinnpest“). Übergießen mit heißem Wasser stoppt den Zerfall sofort ab, da dann die grauen Partikel in weißes Zinn verwandelt werden und die „Ansteckungsgefahr“ unterhalb des Umwandlungspunktes wegfällt.

Metallisches Zinn wird jetzt nur noch wenig zu Gerätschaften verarbeitet, auch die Verwendung von Zinnfolie (Stanniol = stanniolium, Diminutiv von stannum) geht zurück, da man vielfach Aluminiumfolie an Stelle des Stanniols benutzt. Die Hauptverwendung ist die zum Überziehen von Eisenblech (Zinn ist edler als Eisen) und die Herstellung von Legierungen. Mit Kupfer legiert, gibt Zinn Bronze, mit Kupfer, Antimon und etwas Blei das wertvolle Lagermetall oder Weißmetall, das metallographisch aus einem weichen Eutektikum, das als Schmiermittel fungiert, und aus harten Kriställchen besteht, die die Achse tragen. Mit dem ebenfalls tief schmelzenden Blei erhält man sehr leicht schmelzbare Legierungen, die das bekannte Weich- oder Schnellot darstellen (Eutektikum bei 36 Proz. Blei; Schmelzp. 181°). Das dem Neusilber ähnliche Britanniametall ist Zinn mit etwas Kupfer und Antimon, wobei der Antimonzusatz härtend wirkt.

Die keramische Industrie verbraucht viel Zinnoxid für Glasuren (die della Robbias machten ihre Terracottafiguren durch Zinnglasuren zu haltbaren Kunstwerken). Auch Emaille ist vielfach zinnhaltig. Das künstlich hergestellte Disulfid, SnS_2 , ist goldgelb und dient als „Musivgold“ zur Herstellung gold- oder bronzefarbiger Überzüge.

I. Nickel und Kobalt.

Das Nickel, das in Meteoriten und wahrscheinlich im Erdinnern häufig ist, ist in der Erdrinde in abbauwürdiger Form selten, als geringe Beimengung ist es häufiger; reine Nickelerze kommen fast nicht vor, sie enthalten an Metallen meist das nächstverwandte Element

Kobalt, ferner Eisen, häufig Kupfer, an Nichtmetallen außer in dem stellenweis vorkommenden Silikat Garnierit meist Schwefel und Arsen. Die Namen Nickel und Kobalt sind Schimpfnamen, die die alten Bergleute ihnen gaben, weil aus den Erzen, die die beiden Stoffe enthalten, die gewünschten Metalle schwer oder gar nicht zu erschmelzen waren (Kobold und Nickel, vgl. Nickelmann). Vom Kobalt hat fast nur das Silikat technische Bedeutung: es stellt eine prächtige blaue Farbe (Smalte) dar. Das Nickel dient zum Veredeln von Stahl und als Überzug von Eisen, seltener sind Gegenstände aus Reinnickel. Der Nickelüberzug kann galvanisch, aus einer Lösung von $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, erzeugt werden oder durch Aufwalzen („Plattieren“). 25 000 bis 30 000 t ist die jährliche Weltproduktion, wovon aus deutschen Erzen sehr wenig stammt, doch werden in Deutschland fremde Erze und Konzentrate verarbeitet. Die Hauptmenge liefert Canada, etwas das französische Mikronesien (Neukaledonien). Die Verhüttung der Erze ist sehr kompliziert, sie ähnelt häufig der der Kupfererze (Vorrösten, Erschmelzen eines gemischten Sulfids oder Arsenids = Nickelstein bzw. Nickel-speise); Schachtöfen, Flammöfen, auch Konverter werden benutzt, ein Teil des Eisens wird zu Silikat verschlackt, die Trennung vom Kupfer ist sehr kompliziert, häufig muß man mit Lösungen („auf dem nassen Wege“) arbeiten. Das Endprodukt ist ein poröses Würfelnickel, wenn man nicht direkt auf eine Nickel-Eisen-Legierung hinarbeitet.

Ganz anders ist ein von Mond ausgearbeitetes Verfahren, das darauf beruht, daß sich Kohlenoxyd mit fein verteiltem Nickel zu einer wasserhellen, leicht flüchtigen Verbindung — Nickeltetraacarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — verbindet, die das Nickel aus dem Röstprodukt verflüchtigt; bei höherer Temperatur zerfällt die Verbindung in pulverförmiges Ni und gasförmiges CO, das wieder in den Betrieb wandert.

Das Nickel schmilzt etwas tiefer als reines Eisen (1482°), ist edler und schwächer magnetisch, sein spezifisches Gewicht ist mit 8,8 höher als das des Eisens. Nickelzusatz erhöht die Zähigkeit, Festigkeit und Härte des Stahls. So schön ein Nickelüberzug auf Eisen aussieht (Fahrradteile, Schlittschuhe, Küchengerätschaften u. dgl.), so gefährlich wird er dem darunterliegenden unedleren Eisen, wenn der Überzug an einer Stelle leck ist: aus Eisen, Nickel, kohlenensäure- oder salzhaltigem Wasser bildet sich ein galvanisches Element, in dem das unedlere Eisen unaufhaltsam angegriffen wird und rostet. Nickel hat eine verhältnismäßig niedrige Leitfähigkeit für Elektrizität, die durch Legieren mit anderen Metallen noch weiter sinkt. Man stellt daher Widerstände gern aus Nickellegierungen her: Nickelin, Neusilber, Nichrom (für elektrische Widerstandsöfen viel gebraucht), während die Legierung Konstantan mit Kupfer oder Eisen empfindliche Thermolemente liefert, darum Konstantandraht ungern für Widerstände genommen wird. Wie groß die Färbekraft des Nickels ist, geht daraus hervor, daß unsere alten „Nickelmünzen“ (5 und 10 Pfennig) nur 25 Proz. Nickel, aber 75 Proz. Kupfer enthielten.

Das dem Nickel sehr ähnliche Kobalt, das im Kriege bei uns statt des knapp gewordenen Nickels zur Stahlfabrikation und auch als Überzug auf Stahl gebraucht wurde, wird neuerdings viel zur Herstellung eines außerordentlich harten, aber spröden Werkzeugmaterials „Stellit“ verwendet, aus dem man Meißel, Bohrer u. dgl. anfertigt.

So ähnlich die beiden Zwillings-elemente im metallischen Zustand sind, so verschieden sind die Salze: Kobalt bildet leichter dreiwertige Salze und Komplexverbindungen als das Nickel. Nickelsalze sind apfelgrün, Nickeloxyd färbt das Glas rötlich braun, Kobaltoxyd tief blau; in wässriger Lösung aber sind die Kobaltsalze, wenn die Lösungen nicht ganz konzentriert sind, rosa. Entzieht man einer konzentrierten Kobaltchloridlösung durch Zusatz von Alkohol oder konzentrierter Salzsäure Wasser, so geht die Färbung von Rosa über Violett in Tiefblau über. Also sind die rosa Salze wahrscheinlich auch in Lösung wasserhaltig, wie sie im kristallisierten Zustand Kristallwasser enthalten ¹⁾. Die wasserfreien Silikate, Borate, Phosphate, die man durch Zusammenschmelzen von Kobaltoxyd mit Natriumsilikat, -borat oder -phosphat erhält, sind blau. Den Übergang von Rot in Blau und umgekehrt benutzt man, um ungefähr den Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu messen: ein mit alkoholischer Kobaltlösung gefärbtes Zeug (Kleid einer Papierfigur!) ist bläulich, wenn die Luft trocken, rötlich, wenn sie feucht ist.

J. Weitere Metalle, die als Zusätze zum Eisen benutzt werden.

S. 169 haben wir gesehen, daß man als Edelmehle vielfach ternäre Legierungen benutzt, wie Chromnickeleisen. Weitere Metalle, die man dem Stahl zusetzt, sind Wolfram, Uran, Vanadin, Molybdän. Diese wollen wir kurz besprechen.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran gehören zu einer Gruppe von Elementen, die untereinander sehr ähnlich sind, so ähnlich, daß sie als Stahlzusätze, als im Kriege das wertvollste Metall, das Wolfram, knapp wurde, ohne große Nachteile auszutauschen waren. Die Metalle bilden eine Nebengruppe derjenigen Familie des periodischen Systems (vgl. S. 70), aus der wir den Sauerstoff und den Schwefel ausführlich, kurz das Selen besprochen haben. Diese Nebengruppe hat ausgeprägten metallischen Charakter, doch vermögen die Elemente daneben Säuren zu bilden, deren Anhydrid dem Schwefelsäureanhydrid, SO_3 , entspricht: die Salze heißen Chromate, Molybdate, Wolframate und Uranate. Alle Verbindungen des Chroms zeichnen sich durch starke Färbung aus ($\chi\rho\tilde{\omega}\mu\alpha = \text{chroma} = \text{Farbe}$, davon das Symbol Cr). Bleichromat, PbCrO_4 , ist strahlend gelb (Chromgelb) oder orange. Chromsäure, CrO_3 , besser Chromsäureanhydrid, ist ein starkes Oxydationsmittel und dient mit Schwefelsäure in den Bunsenschen Tauchbatterien (Zink, Chrom + Schwefelsäure, Graphit) dazu, den an der Kathode freier werdenden Wasserstoff, der polarisierend wirken würde²⁾, zu oxydieren.

¹⁾ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sämtlich rot.

²⁾ Vor der Stromentnahme hat man $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Graphit}$; bei Stromentnahme $\text{Zn}^{++}/\text{SO}_4^{--}$ und am Graphit H_2 . Durch die Wasserstoffabscheidung wird die elektromotorische Kraft des Elements verringert, man setzt also einen

Chrom wird aus dem Chromeisenstein (Verbindung von Chrom- und Eisenoxyd $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), der in Südosteuropa, Neukaledonien und Rhodesia vorkommt, gewonnen, in elektrischen Öfen oder durch Reduktion des Chromoxyds mittels Aluminiumgries (Thermitverfahren, s. S. 222). Außer in der Stahlindustrie wird Chrom in Gestalt seiner Verbindungen zur Herstellung von anorganischen Farben, in der chemischen Industrie und im Ledergewerbe zum Schnellgerben benutzt.

Das Molybdän ist das z. B. unwichtigste Glied der Familie; das interessanteste ist vom theoretischen Standpunkt das Uran, das das höchste bekannte Atomgewicht besitzt, radioaktiv und der Stammvater der Radiumreihe ist¹⁾. Da es nach bekannten Gesetzen im Laufe der Zeit bis zum Uranblei (vgl. S. 193) zerfällt, ist es gelungen, aus dem Verhältnis Uran : Blei in bleiglanzfreien, unverwitterten Uranerzen, namentlich dem Uranpecherz, das Alter der verschiedenen geologischen Epochen entstammenden Erze festzustellen (Carbon etwa 300 Millionen, mittleres Präcambrium etwa 1200 Mill. Jahre!!).

Das technisch wichtigste Glied der Reihe ist unstreitig das Wolfram, das in Gestalt verschiedener Wolframate (z. B. CaWO_4) häufig mit Zinnstein (vgl. S. 206) zusammen vorkommt, namentlich in Hinterindien. Wolframstahl ist der beste Edelstahl, der seine Härte und sein feines Gefüge auch bei dunkler Rotglut behält und daher zu Schnelldrehstählen verwandt wird. Ferner besitzt Wolfram von allen Metallen den höchsten Schmelzpunkt (etwa 3660°). Es ist also ein ideales Material für Metallfadenlampen, da es starke Belastung verträgt und ein bei hohen Temperaturen rein weißes Licht ausstrahlt. Die früher benutzten hochschmelzenden Metalle Tantal und Osmium sind ganz von den praktischeren Wolframlampen verdrängt²⁾. Es war sehr schwierig, das spröde und schwer schmelzbare Metall zu dünnen und halbwegs elastischen Drähten zu ziehen. Wegen seiner Schwerschmelzbarkeit stellt man die Antikathoden von Röntgenröhren aus Wolframplättchen her und benutzt es in Rohrform zu elektrischen Öfen.

Neuerdings legiert man Eisen vielfach mit Vanadin, einem Element der Phosphorgruppe, das in Form von Vanadaten, den Phosphaten entsprechend, vorkommt. Das Metall wird, meist in Form von Eisenlegierungen, gleich den anderen hier aufgezählten Metallen in kleinen elektrischen Öfen oder mit Hilfe von Aluminium aus den Oxyden gewonnen. Von den meisten dieser Metalle genügen kleine Mengen, um den Stahl zu veredeln. Vanadin-stahl wird jetzt viel zu hochbeanspruchten Automobilteilen verwendet. — Die chemischen Verwendungen und Eigenschaften der Verbindungen der genannten Elemente sind für uns von geringer Bedeutung.

Als letztes kommt das Mangan in Betracht, das unedler als das Eisen ist und das Eisen beim Frischen vor der Oxydation schützt, außerdem leicht Schwefel bindet und Carbidbildung begünstigt. Es kommt in der Natur hauptsächlich als Dioxyd (Braunstein, vgl. S. 26 und 77) vor, namentlich im

„Depolarisator“ zu, der den gasförmigen Wasserstoff zu H_2O oxydiert. Bei der Bunsenschen Tauchbatterie ist es Chromsäure $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3$, die zu $\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ reduziert wird, und gibt, da man nicht reine Chromsäure, sondern ein Kalisalz $\text{K}_2^{\text{I}}\text{Cr}_2^{\text{VI}}\text{O}_7$ verwendet, Kaliumchromalaun $\text{K}^{\text{I}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Die lateinischen Ziffern an den Symbolen bedeuten die Wertigkeit.

¹⁾ Man hat das Element darum scherzhaft den „Urahn“ genannt.

²⁾ Osmium, ein seltenes Element der Platingruppe, und Tantal, ein Verwandter des gleich zu besprechenden Vanadins, waren schwer zu beschaffen und zu verarbeiten. Als man den Wolframdraht so wickelte, wie man es mit dem Tantaldraht gemacht hatte, nannte man die Lampe „Wotan“-Lampe; analog ist aus Osmium und Wolfram die Bezeichnung „Osram“-Lampe entstanden.

Kaukasus, in Brasilien und Indien, bei uns wenig. Mangan Eisenlegierungen sind S. 156 behandelt. Mangan kann in seinen höchsten Oxydationsstufen ähnlich wie Chrom, Wolfram, Uran usw. Säuren bilden, von denen die violette Übermangansäure HMnO_4 die wichtigste ist. Das schön kristallisierende Kaliumsalz KMnO_4 , Kaliumpermanganat mit außerordentlicher Färbekraft (violett) wird als Oxydations- und Desinfektionsmittel viel verwandt. Das siebenwertige Mangan kann bis zum vierwertigen (Braunstein MnO_2) oder bis zum zweiwertigen reduziert werden; alsdann entstehen Salze, die denen des zweiwertigen Eisens entsprechen. Das natürlich vorkommende Eisencarbonat (der Eisenspat S. 145) enthält vielfach MnCO_3 , was den Zusatz von Manganerz zum Möller unnötig macht.

Davon, daß das siebenwertige Mangan oxydiert und dabei in saurer Lösung zu dem zweiwertigen Mangan reduziert wird, macht man in der Analyse häufig Gebrauch. Zweiwertiges Eisensalz wird durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung quantitativ in dreiwertiges Eisensalz umgewandelt. Setzt man zu einem abgemessenen Volumen Lösung, deren Eisengehalt man bestimmen will, eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt aus einem in Kubikzentimeter geteilten Meßgefäß, bis die rote Farbe des Permanganats nicht mehr verschwindet, so ergibt eine einfache Rechnung den Eisengehalt. Auch andere oxydable Elemente kann man mittels Permanganatlösung bestimmen. Will man ein Trinkwasser auf organische Verunreinigungen untersuchen, so ist die einfachste Methode die, daß man bestimmt, wie viel Kubikzentimeter einer bestimmten Permanganatlösung verbraucht werden, bis die Färbung „steht“. Da das violette Permanganat in fast farbloses Mangansalz und über eine schmutzige Färbung braunschwarzes Mangansuperoxyd (Braunstein) übergehen kann, nennt man das Permanganat oft kürzer Chamäleon (nach der alten Bezeichnung „Chamaeleon minerale“).

Jene Art der Analyse, bei der man Lösungen von bestimmtem Gehalt („Titer“) abmißt, statt Niederschlagsmengen zu wägen, nennt man Maßanalyse oder Titrationsanalyse: sie wird, da sie schnell und oft sehr genau ist, neben der Elektroanalyse in der Technik mit Vorliebe angewendet. Um den Endpunkt der Reaktion zu erkennen, benutzt man hauptsächlich Farbänderungen in der Lösung: das Auftreten oder Verschwinden der Eigenfarbe von KMnO_4 oder von Jodstärke, bei der Bestimmung von Alkalien und Säuren setzt man Indikatoren zu, die wie Lackmus oder Phenolphthalein in der Nähe des Neutralpunktes „umschlagen“. Neuerdings arbeitet man auch mit elektrochemischen Methoden: Änderungen des Leitvermögens oder der elektromotorischen Kraft. Mit Hilfe von diesen Titrationsmethoden kann man fast jeden Stoff bestimmen; der Säuregrad einer Lösung ist sogar fast nur auf diese Weise zu ermitteln.

K. Leichtmetalle.

Unter diesem Namen faßt man die unedlen und spezifisch leichten Metalle aus drei verschiedenen Familien zusammen: Alkalimetalle (einwertig), Erdalkalimetalle (zweiwertig) und Erdmetalle (dreiwertig). Die wichtigsten Repräsentanten sind Natrium (Na) und Kalium (K), Magnesium (Mg) und Calcium (Ca), Aluminium (Al). Als Metall wird fast nur das Aluminium in der Technik gebraucht, die chemische Industrie verwendet außerdem das metallische Natrium in großen Mengen, hauptsächlich als kräftiges Reduktionsmittel. Von allen anderen Metallen sind die Verbindungen wichtiger als die Metalle. Alle Baustoffe sind Verbindungen der Leichtmetalle: Ziegelstein, Zement, Mörtel, Kunst-

stein, Gips; ferner gehören Glas, Porzellan, Schamotte, Steingut und Steinzeug (durchweg gemischte Silikate von Leichtmetallen) hierher.

Die Metalle sind so unedel, daß man ihre Oxyde nur bei äußerst hohen Temperaturen durch Kohle reduzieren kann; man stellt sie daher in der Praxis fast nur durch Elektrolyse her, aber nicht wie beim Kupfer, Silber, Gold und Blei aus wässrigen Lösungen, sondern aus Schmelzflüssen. In wässriger Lösung würden sich die Metalle, die lösliche Oxyde oder Hydroxyde geben, sofort wieder auflösen, die anderen sich mit einer Oxyd- oder Hydroxydhaut überziehen. Natrium und Kalium, deren Hydroxyde leicht löslich sind, zersetzen das Wasser lebhaft (vgl. S. 42). Aluminium ist scheinbar gegen Wasser vollkommen haltbar (Aluminiumkochgeschirre!), tatsächlich schützt eine zusammenhängende Schicht von Oxyd das darunter liegende unedle Metall vor dem Angriff des Wassers (ähnlich beim Zink). Reibt man ein Aluminiumblech mit einer wässrigen Lösung eines Quecksilbersalzes ein, so bildet sich Aluminiumsalz und Quecksilber, das sich mit dem Aluminium legiert, nun ist metallisches Aluminium mit Wasser in direkter Berührung und sofort setzt der chemische Angriff ein: an der Berührungsstelle wachsen unter starker Wärmeentwicklung Büschel von weißem Aluminiumhydroxyd heraus, und schließlich bildet sich ein Loch im Blech.

Die Ionen der Leichtmetalle sind also wesentlich stabiler als die Metalle selbst. Das hat die moderne Atomphysik auf sehr hübsche Weise erklären können, und wir wollen es kurz besprechen, um zu zeigen, wie tief man in den Aufbau der Atome eingedrungen ist.

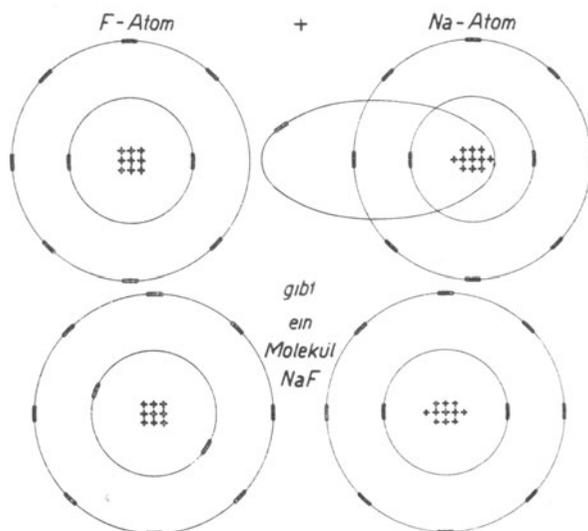
Aufbau der Elemente und ihrer Ionen.

Aus den radioaktiven Erscheinungen und aus Spektren aller Art [vom Ultrarot über das sichtbare Gebiet, das Ultraviolett bis zu den Röntgenspektren (S. 14)], hat man geschlossen, daß jedes Atom aus einem Kern mit positiven Ladungen besteht, in dem die Masse konzentriert ist, und aus so gut wie masselosen, negativen elektrischen Ladungen, den Elektronen, die in Kreis- oder Ellipsenbahnen um den positiven Massenkern kreisen (S. 195). Daß im Kern auch Elektronen vorhanden sind, können wir vernachlässigen: wenn fernerhin von positiven Kernladungen gesprochen wird, ist stets die Anzahl der positiven Ladungen gemeint, die nicht durch Elektronen im Kern abgeglichen sind. In einem elektrisch neutralen Element, z. B. einem Metallatom, ist die Anzahl der außen rotierenden Elektronen ebenso groß wie die Zahl der freien positiven Ladungen im Kern. Liegt das Element aber als Ion vor, so überwiegt je nach der Wertigkeit die Zahl der positiven Ladungen (bei Wasserstoff und den Metallen) oder der negativen Ladungen (z. B. bei den Halogenen). Ein Natriumatom hat eine positive Ladung im Überschuß, ein Calciumion deren zwei, ein Aluminiumion deren drei. Ein Metallion wird dadurch positiv geladen, daß es negative Ladungen, d. h. Elektronen verliert. Ein Chlorion wird dadurch negativ geladen, daß es ein Elektron aufnimmt.

Wir wissen genau und sicher, daß ein Wasserstoffatom aus einem einfach positiv geladenen Kern und einem darum kreisenden Elektron besteht (Atomnummer oder Ordnungszahl ist eins; vgl. S. 194). Ein Heliumatom

besteht aus zwei positiven Ladungen und zwei in einer Bahn kreisenden Elektronen. Verliert das Helium die zwei Elektronen, so wird es ein doppelt positiv geladener α -Strahlteilchen; nimmt ein α -Strahlteilchen zwei Elektronen auf, so entsteht ein neutrales Heliumatom (eine der Grundlagen der Radiochemie!, vgl. S. 15 ff.). Die Ordnungszahl 3 hat ein technisch unwichtiges Alkali-
metall, das Lithium. Den drei positiven Ladungen im Kern entsprechen also drei um den Kern rotierende Elektronen. Wir wissen aus Spektralbeobachtungen so gut wie sicher, daß nicht alle drei Elektronen in derselben Bahn rotieren, sondern daß das dritte auf einem weiteren Kreise schwingt, oder, wie man sagt, den Anfang einer neuen Elektronenschale bildet, zu dem sich bei jedem folgenden Element (s. Tabelle a. S. 214 u. 215), dem zweiwertigen Beryllium, dem dreiwertigen Bor, dem vierwertigen Kohlenstoff usw., je ein neues

Fig. 40.



Natrium- + Fluoratom geben Natriumfluorid.

Elektron zugesellt, bis das zehnte Element erreicht ist, wo also in der zweiten Schale acht Elektronen schwingen. Dies Element ist ein Edelgas, das Neon. Vor ihm steht das Fluor, hinter ihm das Natrium. Das elementare Fluor ist so unbeständig, so reaktionswütig, daß es noch bei der Temperatur der flüssigen Luft den Wasserstoff unter Explosionserscheinung attackiert und Flußsäure bildet, daß es selbst den bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich reaktionsträgen Kohlenstoff unter Feuererscheinung angreift und CF_4 bildet. Auch das elementare Natrium ist eines der reaktionskräftigsten Elemente; im Gegensatz dazu sind die Ionen der Alkalimetalle Lithium und Natrium höchst beständig, das Fluorion ist eines der stabilsten Gebilde. Hängt das mit der Konfiguration der Elektronen zusammen?

Das Lithiumion besitzt eine positive Ladung, es muß also ein Elektron verloren haben, seine Konfiguration ist demnach: innen drei positive Ladungen, außen zwei Elektronen auf einer Schale, d. h. die gleiche Elektronenanordnung wie beim Helium. Das elementare Fluor hat neun positive Ladungen im Kern, in der ersten Schale zwei, in der zweiten sieben Elektronen. Das negative Fluorion aber hat $2 + 8$ Elektronen, genau wie das Neon. Das chemisch unbeständige, d. h. reaktionsfähige Natriumatom hat $2 + 8 + 1$ Elek-

Das periodische System

	I	II	III	IV
	Einwertige Metalle	Zweiwertige Metalle	Dreiwertig	Vierwertig
1	1 Wasserstoff H = 1,008			
2	3 Lithium	4 Beryllium	5 Bor B = 10,82	6 Kohlenstoff C = 12,00
3	11 Natrium Na = 23,00	12 Magnesium Mg = 24,32	13 Aluminium Al = 26,97	14 Silicium Si = 28,06
4 a	19 Kalium K = 39,10	20 Calcium Ca = 40,07	21 Scandium	22 Titan
4 b	29 Kupfer Cu = 63,57	30 Zink Zn = 65,37	31 Gallium	32 Germanium
5 a	37 Rubidium	38 Strontium	39 Yttrium	40 Zirkon
5 b	47 Silber Ag = 107,88	48 Cadmium Cd = 112,4	49 Indium	50 Zinn Sn = 118,7

Die seltenen und technisch unwichtigen Elemente sind der Vollständigkeit halber mit aufgeführt, aber ohne Atomgewicht. Die fettgedruckte Zahl vor dem Namen des Elements ist die Ordnungszahl oder Atomnummer. Von den Elementen der weiteren Horizontalreihen, die im vorstehenden Text erwähnt sind steht das Barium als Nr. 56 unter dem Calcium und Strontium, das Wolfram Nr. 74 unter dem Chrom und Molybdän, das Iridium als Nr. 77 unter dem Rhodium, das Platin als Nr. 78 unter dem Palladium, das Gold als Nr. 79 unter dem Kupfer und Silber, das Quecksilber als Nr. 80 unter dem Zink und Cadmium, das Blei als

tronen, das positiv geladene Natriumion also ein Elektron weniger, d. h. $2 + 8$, wie das Fluorion und das absolut nicht reaktionsfähige Edelgas. Ebenso bei den folgenden Metallen, dem leicht oxydablen, sich in jeder Säure auflösenden Magnesium, wo der Ordnungszahl 12 entsprechend, die man ja aus Röntgenspektren sicher ableiten kann, $2 + 8 + 2$ Elektronen vorhanden sind, während das sehr beständige Magnesiumion seiner Wertigkeit entsprechend zwei Elektronen weniger haben muß, also $2 + 8$ wie das Neon; genau so das dreiwertige Aluminium: das reaktionsfähige Metall $2 + 8 + 3$ Elektronen, das Aluminiumion, das so beständig ist, daß man es in wässriger Lösung gar nicht entladen kann, nur $2 + 8$ Elektronen.

Die Elektronen der äußersten Schale bestimmen bei den Metallen die Wertigkeit, man nennt sie die „Valenzelektronen“ und nimmt an, daß sie in weit ausholenden Ellipsen um den positiven Kreis kreisen. Daß all diese Annahmen nicht Phantasiegebilde sind, sondern durch spektroskopische Beobachtungen ebenso gestützt werden wie durch chemische, sei nochmals betont.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn man im periodischen System zu höheren Ordnungszahlen aufsteigt: dann kehren (vgl. die vor-

der Elemente (gekürzt).

V	VI	VII		VIII ~ 0	
Drei- und fünf- wertig	Zwei- und sechs- wertig	Metalle	Halogene	Metalle	Edelgase
					2 Helium He = 4,00
7 Stickstoff N = 14,008	8 Sauerstoff O = 16,000		9 Fluor F = 19,00		10 Neon
15 Phosphor P = 31,04	16 Schwefel S = 32,07		17 Chlor Cl = 35,46		18 Argon Ar = 39,88
23 Vanadin	24 Chrom Cr = 52,0	25 Mangan Mn = 54,93		26 Eisen Fe = 55,84	
				27 Kobalt Co = 58,97	
				28 Nickel Ni = 58,68	
33 Arsen As = 74,96	34 Selen	35 Brom Br = 79,92			36 Krypton
41 Niob	42 Molybdän	43 —		44 Ruthenium	
				45 Rhodium	
				46 Palladium	
51 Antimon Sb = 121,8	52 Tellur Te = 127,5	53 Jod J = 126,92			54 Xenon

Nr. 82 unter dem Zinn, die Radiumemanation als Nr. 86 (als Edelgas) unter dem Argon, Krypton, Xenon, das Radium als Nr. 88 unter dem Strontium und Barium, das Uran als Nr. 92 unter dem Chrom, Molybdän und Wolfram. Elemente mit höherer Ordnungszahl als Uran sind nicht bekannt. Bei **43** (und **75**) ist eine Lücke, dort stehen zwei Verwandte des Mangans, die man durch glänzende Kombination von analytischer Vorhersage und genauer Messung von Röntgenspektren soeben gefunden und nach den deutschen Grenzmarken Masurium (**43**) und Rhenium (**75**) genannt hat.

stehende Tabelle) die alten Typen nicht nach acht Elementen wieder, sondern z. B. in der vierten Horizontalreihe nach 18 Elementen: Lithium hat die Ordnungszahl 3, das ganz ähnliche Natrium 11, das Kalium 19, also ist die Differenz stets acht; das verwandte und dem Kalium zum Verwechseln ähnliche Rubidium aber hat die Ordnungszahl 37, das nächste Alkalielement, das seltene, dem Kalium und Rubidium ganz ähnliche Cäsium hat die Nummer 55, also beide Male tritt die Differenz 18 auf, ebenso in den anderen Familien (Calcium 20, Strontium 38, Barium 56). In den höheren Horizontalreihen spielt also die Zahl acht nicht mehr die ausschlaggebende Rolle, und wir wollen uns absichtlich mit den einfachen Verhältnissen, die bei den Elementen mit niedriger Ordnungszahl auftreten, begnügen.

Versuchen wir jetzt eine einfache, aber heftige Reaktion elektronisch zu schreiben. Wenn wir metallisches Natrium und elementares Fluor zusammenbringen, entsteht sofort unter starker Wärmeentwicklung das stabile Salz Natriumfluorid.

Das weit ausschwingende Valenzelektron des Natriums würde der unvollständigen äußersten Elektronenschale des Fluors nahekommen, die Schale würde das Elektron aufnehmen, und es würden zwei Atome mit Achter-

schalen resultieren, wie es in Fig. 40 (S. 213) unendlich vergrößert und vergrößert wiedergegeben ist. Würde man das Salz NaF in Wasser auflösen, so würden sich ohne Änderung zwei Ionen mit Achterschalen bilden, die im festen Salz schon vorgebildet sind, d. h. man kann vorhersagen, daß man kaum Energie aufzuwenden braucht, um das Salz in die Ionen zu dissoziieren, während man pro Mol, d. h. pro 72 g 111 kcal aufwenden müßte, um das feste NaF in die beiden Elementaratome zu zerlegen, d. h. aus dem stabilen Gebilde mit zwei Achterschalen zwei Gebilde mit $2 + 7$ und $2 + 8 + 1$ Elektronen herzustellen.

Daß die Wertigkeit der Elemente mit niedriger Ordnungszahl gegen Wasserstoff und Sauerstoff zusammen acht ausmacht (bei N $3 + 5$, bei S $2 + 6$, bei Cl $1 + 7$, bei C $4 + 4$), hängt ebenfalls eng mit der Bevorzugung der Achtzahl in der Elektronenkonfiguration zusammen. Der moderne Chemiker glaubt an obige Elektronenanordnung fast so fest wie an die reale Existenz der Atome und Molekeln oder an das Gesetz von der Erhaltung der Masse und der Energie.

Diese Andeutungen müssen hier genügen. Wer über die Grundlagen und Konsequenzen der modernen Anschauungen Näheres wissen will, nehme z. B. das Büchlein von H. A. Kramers und Helge Holst (Springer, 1925) „Das Atom“ zur Hand.

L. Aluminium¹⁾.

Das Aluminium ist im Gegensatz zu allen bisher behandelten Metallen in der uns bekannten Erdrinde in ungeheuren Mengen vorhanden: fast genau ein Vierzehntel der Erdrinde besteht aus Aluminium. Aber wegen seiner Unedelkeit hat man das (schon lange vermutete) Metall erst vor etwa 100 Jahren zum ersten Male in kleinen Quantitäten dargestellt, und erst seit etwa 30 Jahren gewinnt man es in wirklich großem Maßstabe. Jetzt ist sein Verbrauch in ständigem Wachsen begriffen, so daß es jetzt unter den Nutzmعادallen an fünfter Stelle steht. Die folgende kleine Tabelle gibt die Häufigkeit der Nutzmعادalle in dem festen Teile der uns bekannten Erde (vgl. S. 131 „Sial“) und ihre Produktion vor Kriegsbeginn an:

Metall	Gehalt der Erdrinde Proz.	Jährliche Welterzeugung 1913 in 1000 Tonnen
Eisen	etwa 3	etwa 100 000
Blei	4×10^{-5}	1 200
Kupfer	10^{-5}	1 010
Zink	10^{-4}	1 000
Zinn	7×10^{-4}	129
Aluminium	etwa 7	84, jetzt fast 200
Nickel	3×10^{-3}	29
Platin	10^{-7}	8
Silber	10^{-7}	7
Quecksilber	10^{-7}	3 bis 4
Gold	10^{-7}	0,75

¹⁾ Näheres s. in der jüngst erschienenen Monographie: Die Aluminium-Industrie von R. Debar. (Vieweg, 1925.)

Man sieht, wie viel günstiger das Verhältnis zwischen Vorrat und Produktion für das Aluminium liegt als für irgend ein anderes Metall, nur kann man bisher die häufigste Art von Aluminiumverbindungen, die Silikate, noch nicht ausnutzen, sondern ist auf seltenere Vorkommnisse angewiesen, doch ist das wohl nur eine Frage der Zeit.

Das Metall wurde 1827 erstmalig von Wöhler dargestellt durch Reduktion des wasserfreien Chlorids AlCl_3 mittels Natriummetall: 30 Jahre später zeigte Bunsen, daß man es leichter durch Schmelzflußelektrolyse gewinnen könnte, doch führte sich diese nicht ein, weil das Chlorid und seine Doppelsalze zu unbequem zu handhaben sind. So blieb das „Silber aus Ton“ trotz eifriger französischer Bemühungen ein Kuriosum, bis man ein bequemerer Ausgangsprodukt fand, nämlich eine Lösung des Oxyds in einem leicht schmelzbaren Salz, und Ende der achtziger Jahre die noch jetzt benutzte Darstellungsmethode ausarbeitete. Das Aluminiumoxyd schmilzt erst über 2000° , aber im Kryolith, einem Doppelfluorid von der Formel Na_3AlF_6 , das recht rein an einer einzigen Stelle auf der Erde, in Grönland, gefunden wird, und das man jetzt meist reiner aus Flußsäure, Soda und Aluminiumhydroxyd synthetisch darstellt, fand sich ein bequemes Lösungsmittel. Der Kryolith schmilzt bei 980° , aber durch Zusatz von Oxyd sinkt der Schmelzpunkt bis etwa 900° ; setzt man noch etwas Aluminium-, Natrium- oder Calciumfluorid zu, so kommt man noch zu etwas tieferen Temperaturen. Das ist wichtig, denn man heizt das Elektrolysenbad nicht von außen, sondern nur durch Stromwärme und verbraucht um so weniger Strom, je tiefer die Temperatur und je kleiner die Strahlungsverluste des Bades sind. Näheres über die Anordnung des Bades s. S. 220 und Fig. 41.

Aber noch auf einen anderen Punkt muß man achten: da sich das flüssige Metall sofort an der Luft oxydiert, muß es sich auf dem Boden des Bades abscheiden, das spezifische Gewicht der Schmelze muß also deutlich niedriger sein als das des flüssigen Metalls. Die Zusammensetzung der Schmelze ist in jedem Betriebe eine andere; man kann im Durchschnitt annehmen, daß man das Bad auf ungefähr 20 Proz. Al_2O_3 hält und bei etwa 850° elektrolysiert. Anscheinend ist der geschmolzene Kryolith nur Lösungsmittel und wird kaum zersetzt, während das Oxyd der durch den Strom zersetzte Elektrolyt ist: das Al wandert zu der Kathode (Boden des Bades), der Sauerstoff setzt sich mit den Kohleelektroden zu CO und CO_2 um; sekundär scheint an den Anoden etwas CF_4 zu entstehen. Das zersetzte Oxyd wird ständig nachgefüllt, schützt als weiße Decke das Bad erheblich gegen Ausstrahlung und geht allmählich in Lösung; ferner ist die an der Außenwand des Bades vorhandene erstarrte Schmelze ein sehr guter Wärmeisolator.

Beim Aluminium ist im Gegensatz zu den bisher besprochenen Metallen eine Nachreinigung des primär erhaltenen Produktes so gut wie ausgeschlossen, also muß es sich von vornherein in reinem Zustand abscheiden, und sämtliche Bestandteile des Bades dürfen keine Verunreinigungen enthalten, die sich mit oder gar vor dem Aluminium

abscheiden. Als solche kommen namentlich Eisen und Silicium in Betracht. Diese sind nun aber gerade die Verunreinigungen der häufigsten Aluminiummineralien, und fast die Hauptschwierigkeit in der Aluminiummetallurgie ist die Herstellung von reinem Aluminiumoxyd und reinen Elektroden. Calcium und Natrium sind ungefährlich, da sie unedler sind als Aluminium und ihre Abscheidung bei richtig zusammengesetzter Schmelze nicht zu befürchten ist.

Solange die volkswirtschaftlich wichtige Aufgabe der Herstellung von reinem Al_2O_3 aus Ton und anderen Aluminiumsilikaten noch nicht im Großbetriebe gelöst ist, wird fast allgemein der seltenere, also teurere Bauxit als Ausgangsmaterial genommen. Bauxit ist ein Produkt weitgehender Verwitterung und Ausschwemmung von geologisch alten, gemischten Silikaten, die die Alkalisalze ganz, die Kieselsäure weitgehend verloren haben; Zusammensetzung $x\text{Al}(\text{OH})_3 + y\text{Fe}(\text{OH})_3 + z$ wasserhaltiger Kieselsäure. Für den Wert ist hauptsächlich der (möglichst unter 3 bis 4 Proz. betragende) Gehalt an Kieselsäure bestimmend. Bauxit wurde zuerst in Beaux bei Arles gefunden, seitdem in großen Lagern in Kalabrien, Istrien, Dalmatien; ferner im Staate Arkansas, in leider kleinen Mengen im Vogelsberg (Oberhessen). Die deutsche Aluminiumindustrie ist also zurzeit noch von auswärtigen Ländern abhängig. Es ist zu wünschen, und wohl auch zu erwarten, daß es bald gelingt, den massenhaft anstehenden Ton (wasserhaltiges Aluminiumsilikat mit Spuren von Alkalien und wechselnden Mengen Kalk und Eisen) in wirtschaftlicher Weise aufzuschließen und zu Al_2O_3 zu verarbeiten. Jetzt ist die Beschaffung der reinen Tonerde das teuerste in der Aluminiumherstellung, dann folgt die Elektrodenkohle.

Die Trennung des Aluminiums vom Eisen im Bauxit ist verhältnismäßig einfach, wenn auch kostspielig: $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist zugleich eine (schwache) Base und eine (noch schwächere) Säure, „amphoter“; das Hydroxyd kann mit Säuren Aluminiumsalze geben (AlCl_3 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O} = \text{Alaun}$), ferner mit Basen Aluminate, z. B. NaAlO_2 , das Eisen vermag letzteres nicht, also behandelt man den Bauxit in Druckkesseln bei höherer Temperatur (in „Autoklaven“) mit Natronlauge oder schmilzt ihn mit Soda in langen Drehöfen (s. Zementindustrie) nieder. Wenn man Konzentration, Druck und Temperatur richtig innehält und außerdem Kalk zusetzt, geht die Kieselsäure nicht in Lösung, während das Aluminium lösliches Natriumaluminat bildet und das Eisenhydroxyd oder Oxyd unverändert, d. h. unlöslich bleibt. Die Schmelze wird ausgelaugt bzw. die Lösung filtriert. Der auf der Filterpresse bleibende „Rotschlamm“, unreines Eisenoxyd oder Hydroxyd, kann als Malerfarbe, Schleifmittel („Polierrot“) oder zu Gasreinigungsmasse verwendet werden. Aus der stark alkalischen Lösung von Natriumaluminat kann die schwache Säure $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch die wesentlich stärkere Kohlensäure verdrängt werden [$\text{Na-Aluminat} + \text{CO}_2 = \text{Sodalösung} + \text{Al}(\text{OH})_3$] oder sie kann nach Einimpfen von grobkörnigem $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgerührt werden: in großen eisernen Kesseln wird bei be-

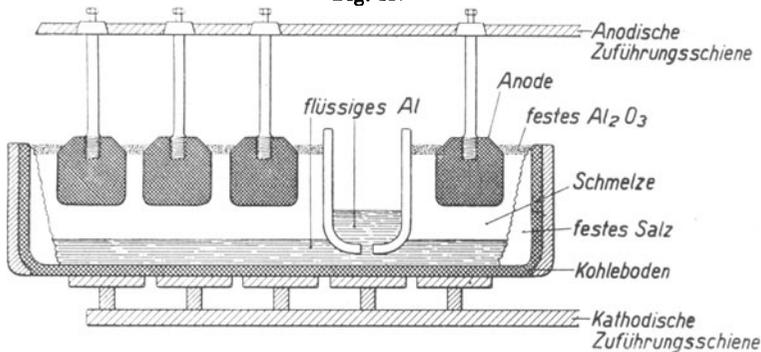
stimmter Temperatur stundenlang mit großen eisernen Propellern nach Zugabe von $\text{Al}(\text{OH})_3$ besonderer Art gerührt, wobei sich der größere Teil des $\text{Al}(\text{OH})_3$ abscheidet; der Rest kann durch Kohlensäure ausgefällt werden. Das unreine, weil alkalihaltige und feuchte $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird aus einer kontinuierlich mit der trüben Flüssigkeit beschiekten Rinne auf rotierende, mit Filtertuch bespannte Trommeln gebracht, in deren Innerm ein Unterdruck erzeugt wird: es bildet sich eine anhängende Schicht von $\text{Al}(\text{OH})_3$, die, wenn die Trommel sich nach oben gedreht hat, mit destilliertem Wasser besprengt wird, das mit der leicht löslichen Natronlauge nach innen abgesaugt wird; beim weiteren Rotieren wird kontinuierlich mit feststehenden Messern die oberste Lage $\text{Al}(\text{OH})_3$ abgeschabt, das so gereinigte und vorgetrocknete Produkt wird stark erhitzt (wieder in Drehöfen); denn es darf, wenn es in das 850° heiße Schmelzbad eingetragen wird, kein Wasser mehr enthalten.

Die zweite Schwierigkeit ist die Herstellung geeigneter Kohleelektroden für den Boden des Schmelzbades und der Anoden. Mineralische Kohle enthält stets 5 bis 10 Proz. Asche und in der Asche Eisen und Kieselsäure, kommt also als Rohmaterial nicht in Betracht. Man verwendet meist als Grundsubstanz Petrolkoks, das sind die beim Kalzinieren von den höchstsiedenden Bestandteilen des Petroleums in der Retorte entstehenden, teilweise graphitierten Kohlenmassen, die nur wenig Eisen aus den Retorten und wenig Kieselsäure aus mitgerissenen Sandteilchen enthalten. Der Petrolkoks wird vorkalzinieren, um die flüchtigen Bestandteile teils zu entfernen, teils unter Abscheidung von halb graphitierter Kohle zu zersetzen („cracking-Prozeß“). Der Koks wird mit Steinkohlenteer und ähnlichen aschearmen, plastischen Stoffen zu Würfeln gepreßt und bis etwa 1500° langsam erhitzt, so daß eine feste, poröse, beim Anschlagen klingende Masse entsteht, die weitgehend graphitisiert ist und den Strom gut leitet. Sie bildet nach Einschrauben von Kupferstäben u. dgl. die Kohleanoden, während die Kathode aus einer Stampfmasse von Koks und Teer auf einer Eisenplatte besteht (vgl. Fig. 41 a. f. S.) Will man ein Bad ansetzen, so wird Kurzschluß zwischen Boden und Anode erzeugt, allmählich trägt man Kryolith + Al_2O_3 ein und füllt das Bad auf, das weiter kontinuierlich arbeitet. Al_2O_3 wird kontinuierlich nachgetragen, die Anoden werden, wenn sie bis auf Stümpfe abgebrannt sind, ersetzt. Man arbeitet pro Bad mit etwa 7 Volt, aber etwa 13 000 Amper, stets werden mehrere Bäder hintereinander geschaltet. Die Elektrolyse verlangt viel Aufsicht. In gut überwachten Betrieben kommt man bis 90 Proz. Amperausbeute, aber, da das Aluminium dreiwertig ist und sein Atomgewicht nur 27 beträgt, kann man bestenfalls für 96 500 Amperekunden (vgl. S. 187, Anm.) $\frac{27}{3} = 9$ g Al erhalten! Nimmt man Oxydation der Anode zu CO an, so entspricht der Gleichung $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Al} + 3\text{CO}$ theoretisch ein Verbrauch von 36 g Anode einer Erzeugung von 2 Gramm-Atomen = 54 g Aluminium, also auf 1 t Aluminium $\frac{2}{3}$ t Anode; dazu müssen aber 290 kcal aufgewendet werden. Während Frankreich,

Amerika und die Schweiz, auch Norwegen billige Wasserkräfte zur Erzeugung von Aluminium verwenden können, haben wir unsere Aluminiumindustrie während des Krieges auf teurerer Braunkohlenenergie aufbauen müssen (Lautawerk in der Niederlausitz, Erftwerk am Niederrhein, Bitterfeld-Elektron); neuerdings benutzen wir die Wasserkräfte des Inns für die Aluminiumindustrie.

Früher stach man, wenn sich genug Metall am Boden angesammelt hatte, das flüssige Aluminium ab, neuerdings schöpft man es durch eiserne Kellen oder durch Lochtiegel mit Holzverschluß (s. Fig. 41) aus. Das Metall wird, um es von Oxydteilchen zu befreien, im großen mit reduzierender Flamme umgeschmolzen und in Barren vergossen; eine wirksame Reinigungsmethode existiert noch nicht. Das normale, im großen

Fig. 41.



Aluminiumdarstellung durch Schmelztaubelektrolyse.

zu erzielende Produkt ist 99,5 prozentig; die Hauptverunreinigungen sind Fe und Si, daneben wenig Na und Spuren von Cu, die hauptsächlich hineinkommen, wenn eine Anode zu weit abgebrannt und zu spät ersetzt ist.

Daß von den eisernen Wandungen der Bäder kein Eisen aufgelöst wird, ist auf einfachste Weise zu verhindern: man richtet den Strom so ein, daß nur die Mitte des Bades im nächsten Bereich der (zahlreichen) Anoden flüssig ist, die eiserne Wand bleibt durch eine nicht geschmolzene Schicht bedeckt und gesichert.

Über die Produktion der einzelnen Länder (Frankreich, Amerika, Schweiz, Deutschland, Norwegen, Kanada, Italien) liegen wenig sichere Zahlen vor¹⁾: die deutsche Produktion steigt stark, und trotz ungünstiger Verhältnisse produzieren wir wie beim Eisen und anderen Metallen ein gutes, gesuchtes Metall in steigenden Mengen.

¹⁾ In dem Krisenjahr 1921 wurden in den Vereinigten Staaten 40 000, in Deutschland, Österreich und der Schweiz zusammen 27 000, in Frankreich 10 000, in Kanada 8000 und in England, Norwegen und Italien zusammen 7000 t Aluminium erzeugt; Summe 92 000 t. Jetzt ist die Produktion etwa doppelt so groß.

Kaum ein anderes Metall ist in seinen Verbrauchszahlen so rasch gewachsen wie das Aluminium. Als unedles und spezifisch leichtes Metall von gutem Leitvermögen für Elektrizität wird es in der Eisenindustrie und in der Metallurgie des Kupfers zum Desoxydieren von flüssigen, edleren Metallen verwendet, in der Aluminothermie (s. unten) zur Gewinnung von edleren Metallen und zum Verschweißen, die moderne Flugtechnik ist an das Aluminium gebunden (Zeppelin-Luftschiffe und moderne Flugzeuge), auch die Automobiltechnik benutzt es in steigendem Maße; in der Elektrotechnik wird es immer mehr als Kupferersatz für Überlandleitungen verwendet. Wenn seine Leitfähigkeit auch wesentlich kleiner als die des Kupfers ist, so ist dafür sein spez. Gew. (2,70) relativ noch kleiner ($\text{Cu} \sim 8,93$), und man erreicht mit dem gleichen Gewicht Aluminium mehr als mit dem gleichen Gewicht Kupfer¹⁾. Der Weichheit kann man durch Einlegen von Stahldrähten abhelfen. Weil es sich mit einer dünnen, aber kohärenten Oxydschicht überzieht und entsprechend seiner guten Leitfähigkeit für Elektrizität ein gutes Leitvermögen für Wärme besitzt, ist es ein vorzügliches Material für Kessel, Kochgeschirre u. dgl. Da wir es im eigenen Lande gewinnen können, muß man es, wo irgend möglich, an Stelle des zu mehr als 80 Proz. aus dem Ausland einzuführenden Kupfers benutzen.

Durch Legieren mit kleinen Mengen anderer Metalle und thermische Bearbeitung kann man ihm seine Weichheit in hohem Grade nehmen, so daß das „Duraluminium“, das „Lautal“ u. dgl. eine große Zukunft haben. Das meiste Aluminium wird in Form von Legierungen verbraucht. Aluminium ist unlegiert so weich, daß man es an Stelle von Stanniol oder Silberfolie verwenden kann (zu Tuben, zu Druckzwecken, wobei es im Gegensatz zu Silber an der Luft nicht anläuft, wenn sein Glanz auch matter ist als der von Silberfolie; unechtes Blattsilber).

Von großem chemischen Interesse ist die „Aluminothermie“. Die Bildungswärme des Aluminiumoxyds ist größer als die aller bisher besprochenen Metalle. In abgekürzter Schreibweise (vgl. S. 186): (Al_2, O_3) = 380, (Cr_2, O_3) = 277, (Fe_2, O_3) = 195, (Fe, O) = 65, (Mn, O) = 91, (Zn, O) = 85, (Sn, O) = 67, (Cd, O) = 60, (Ni, O) = 54, (Pb, O) = 52, (Cu, O) = 38, (Hg, O) = 21, (Ag_2, O) 6 kcal. Für die unedleren Metalle sind die Zahlen: (Ca, O) = 152, (Mg, O) = 143, (K_2, O) = 87, (Na_2, O) = 100 kcal. Das Aluminiummetall setzt sich dementsprechend

¹⁾ 1 m Kupferdraht von 1 qmm Querschnitt hat einen Widerstand von 0,017 Ohm, 1 m Aluminium von 1 qmm Querschnitt hat einen Widerstand von 0,030 Ohm. Sollen 100 m Draht 1 Ohm Widerstand besitzen, so muß der Querschnitt beim Kupfer 1,7, beim Aluminium 3,0 qmm betragen. Diese Drahtmasse wiegt beim Kupfer $10 \cdot 0,017 \cdot 8,93 = 1,52$ kg, beim Aluminium nur $10 \cdot 0,030 \cdot 2,70 = 0,81$ kg. Da 1 kg Kupfer 131,5, 1 kg Aluminium 240 \mathcal{M} kostet, stellt sich der Preis für die Kupferleitung auf 1,85, beim Aluminium auf 1,95 \mathcal{M} . Dafür sind wir beim Kupfer dem Auslande mehr tributpflichtig als beim Aluminium, und die Aluminiumleitungen sind wetterbeständiger als solche aus Kupfer.

mit den Oxyden aller edleren Metalle, wenn lokal eine so hohe Temperatur erzeugt wird, daß eine Reaktion eintreten kann, stürmisch und unter großer Wärmeentwicklung um zu Aluminiumoxyd und dem betreffenden Metall. Chrom und andere Metalle lassen sich in einem Schamottetiegel bequem erzeugen, indem man Chromoxyd und Aluminiumgrieß innig gemischt an einer Stelle mit einer „Zündkirsche“ aus Magnesiummetall und Bariumsuperoxyd, die man mit einem Streichholz anzündet, zur Reaktion bringt und dann sukzessive neue Mengen Aluminiumgrieß und Chromoxyd einträgt. Das Chrommetall schmilzt bei der starken Wärmetönung zu einem Klumpen („Regulus“) am Tiegelboden zusammen. Eisenschienen kann man dadurch zusammenschweißen, daß man ein Gemisch von Al_2O_3 und Eisen über der Fehlstelle anordnet, die Reaktion in einem unten durchlochtem Tiegel (Blumentopf) in Gang bringt; das entstehende Eisen schmilzt, tropft auf die Fehlstelle und schweißt zusammen. Der Nachteil ist, daß die Schienenenden anders zusammengesetzt sind als das Bindemittel.

Das chemisch so unedle Metall hat sich in vielen Fällen gegen die Einwirkung von Chemikalien überraschend unempfindlich gezeigt, doch ergeben sich natürlich, namentlich in deutlich sauren oder alkalischen Lösungen, gewisse Grenzen der Verwendbarkeit. Sein verhältnismäßig hoher Schmelzp. (657°) ist da von großem Wert, für gewisse Zwecke auch seine wegen des niedrigen Atomgewichts hohe spezifische Wärme, so daß im Laboratorium viel mit reinen Aluminiumgeräten (Retorten, Heizblöcken u. dgl.) gearbeitet wird, während in der Technik mehr Legierungen benutzt werden. Von diesen seien genannt: Aluminiumbronze mit etwas Zinn und Kupfer (nicht blasig, leicht gießbar, spezifisch leicht, aber fest); Duraluminium mit wenig Kupfer, Magnesium, Mangan (wesentlich fester, aber wenig schwerer als Aluminium, von größter Zukunft und großem metallographischen Interesse, ursprünglich in der Schweiz angefertigt, jetzt in etwas anderer Zusammensetzung, aber mit ebenso günstigen Eigenschaften auch in Deutschland); Legierungen mit dem noch leichteren Magnesium wie Magnalium, Elektron für Flugzeuge und andere Geräte, wo es auf Festigkeit bei niedrigem spezifischen Gewicht ankommt; Legierungen mit Silicium wie Silumin, das gießbar und härtbar ist. Auf diesem Gebiet ist noch alles im Fluß; vieles ist Fabrikgeheimnis, so daß sich weitere Ausführungen erübrigen. Die moderne Metallographie hat da schon große Erfolge erzielt und neue sind zu erwarten.

Aluminiumverbindungen.

Die einfachste Verbindung, das Oxyd, Al_2O_3 , spielt in der Natur und in der Technik eine gewisse Rolle. Es ist eines der härtesten Mineralien, kommt kristallisiert als Korund, durch etwas Eisenoxyd braun gefärbt in derben Massen als Schmirgel vor und dient zum Polieren und Schneiden (Schmirgelscheiben, Schmirgelpapier!). Korund für Schleifzwecke wird auch künstlich im elektrischen Flammofen er-

zeugt. Reine, durch geringe Mengen Chromoxyd rot oder durch Titanoxyd blau gefärbte, kristallinische Varietäten sind die geschätzten Edelsteine Rubin und Saphir, die durch Härte, starke Lichtbrechung und vornehme Farbe ausgezeichnet sind. Auch sie werden jetzt viel synthetisch dargestellt, indem man reine Tonerde mit kleinen Zusätzen in der Knallgasflamme niederschmilzt. Wegen seiner Härte wird Rubin in der Feinmechanik, namentlich im Uhrmachergewerbe für Zapfenlager benutzt.

Die löslichen Salze des Aluminiums reagieren in Lösung mehr oder weniger sauer, da sie durch Wasser mit steigender Verdünnung und steigender Temperatur in steigendem Maße in die schwache Base und die Säure zerlegt werden („Hydrolyse“); je schwächer die Säure, desto stärker die Hydrolyse. Bei der essigsäuren Tonerde ist die Hydrolyse so stark, daß die Lösungen durch $\text{Al}(\text{OH})_3$ getrübt sind (Verwendung zu Umschlägen u. dgl. in der Medizin). Zu gleichen Zwecken verwendet man das weniger leicht spaltbare Sulfat, meist in Form seines leicht kristallisierenden, also leicht zu reinigenden Kaliumdoppelsalzes [Alaun, $\text{K} \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$].

Wollgewebe werden dadurch wasserdicht gemacht, daß man sie mit einer Lösung von essigsaurer Tonerde tränkt und dämpft, wobei sich das frei werdende $\text{Al}(\text{OH})_3$ in den Poren festsetzt. In der Färberei fixiert man auf ähnliche Weise solche Farbstoffe, die an sich auf der Faser nicht haften, als „Farblacke“, d. h. als Additionsverbindungen von Farbstoff und $\text{Al}(\text{OH})_3$. In der Papierfabrikation verwendet man Aluminiumsulfat zum Füllen der Papiermasse.

Die wichtigsten Verbindungen aber sind die Silikate. Alle Urgesteine sind aus gemischten Silikaten von Aluminium (dreiwertigem Eisen), Kalium (Natrium), Kalk (Magnesium, zweiwertigem Eisen, Mangan) aufgebaut, es sind meist Gemenge der kristallinischen Mineralien Feldspat, Glimmer und Hornblende. Durch Verwitterung verlieren sie zuerst die Alkalimetalle in Form löslicher Salze und nehmen Wasser auf, später geht mehr oder weniger Kalk und auch Kieselsäure verloren; beim Fortschwemmen mischen sie sich mit Sand, Eisenoxyd und anderen Erden und bilden dann Ton, Lehm, Mergel u. dgl. Das wichtigste Verwitterungsprodukt ist der Ton, der in seinen reinsten, eisenfreien Varietäten rötlich bis weiß ist und als weißer Kaolin das Ausgangsprodukt der Porzellanindustrie darstellt.

Der amorphe und mit Wasser etwas plastische Kaolin wird geschlämmt und, wenn nötig, mit kristallinen, also nicht plastischen „Magerungsmitteln“ wie Feldspat oder Quarzpulver versetzt, dann feucht einem Alterungsprozeß unterworfen, wobei Sulfide und organische Stoffe zerfallen und ein weiches, ganz feinkörniges, plastisches („kolloides“) Produkt entsteht. Dies wird mit wenig Wasser in Gipsformen gepreßt, getrocknet und gebrannt. Damit die weiße Masse nicht durch Flugasche vom Heizmaterial verunreinigt wird, schließt man die Formlinge in feuerfeste Kapseln ein, die in dem mehrstöckigen Brennofen bis auf

etwa 900° erhitzt werden. Dabei verlieren sie noch mehr an Volumen als vorher beim Trocknen („Schwinden“, der Gegensatz zu dem den meisten kolloiden Stoffen eigenen „Quellen“).

Die Temperaturen in Brennöfen mißt man nicht mit Thermoelementen nach Graden Celsius, sondern man benutzt als Indikatoren kleine, spitze Pyramiden, die aus bestimmten Mischungen von Feldspat, Kaolin, Quarz u. dgl. hergestellt sind und je nach ihrer Zusammensetzung allgemein anerkannte Nummern haben. Mehrere solcher „Segerkegel“, die in ihren Schmelz- oder Erweichungspunkten nebeneinander liegen, werden in den Ofen eingesetzt, dann wird beobachtet, welche Nummer standhält, welche sich biegt, welche schmilzt oder gänzlich die Form verliert. Danach wird angegeben, man brennt bei Segerkegel 10 (etwa 1300°) oder 1^a (etwa 1100°) usf.

Das so gebrannte Porzellan ist noch nicht gesintert, geschweige geschmolzen, es ist porös und in dieser Form nicht zu gebrauchen. Man kann es noch einmal höher, bis zum Sintern brennen, alsdann erhält man das harte, in dünnen Schichten durchscheinende „Biskuit“; häufiger aber schmilzt man eine niedriger schmelzende, durchsichtige und farblose Glasur auf, die aus Kalifeldspat, Quarz, Marmor und etwas Kaolin besteht und die ganze Oberfläche bedeckt, ausgenommen die Stellen, wo der Formling im Ofen steht (Kennzeichen von echtem Porzellan). Das zweite Brennen darf nur gerade bis zum Schmelzen der Glasur gehen (etwa 1400°), die hernach nicht kristallinisch erstarren darf und fast den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie die Grundmasse besitzen muß. Farben und Verzierungen kann man nach dem zweiten Brennen auf die Glasur auftragen und nochmals schwach einbrennen. Haltbarer sind natürlich Farben, die man vor dem zweiten Brennen auf den porösen Scherben aufträgt und mit der Glasur einbrennt (Unterglasurmalerei). Das ist schwierig, denn der poröse Scherben saugt das Wasser, mit dem die Erdfarben angemischt sind, sofort auf und die Farben verändern beim Brennen fast durchweg ihren Ton. Man muß also sozusagen blind und alla prima malen. Man benutzt Oxyde und Silikate von Kobalt (blau), Chrom (grün), Eisen (rot), Mangan, Uran u. dgl., bei denen die Farben je nach der Brenntemperatur verschieden ausfallen.

Porzellangegenstände werden außer zu kunstgewerblichen Zwecken und im Haushalt viel im chemischen Laboratorium und in der chemischen Industrie gebraucht; große Mengen konsumiert die Elektrotechnik, da scharf gebranntes Porzellan ein vorzüglicher Isolator ist und auch feuchter Witterung standhält, weil die Glasur im Gegensatz zu Glas ganz unlöslich ist.

Dem zuerst von dem Alchimisten Böttger um 1700 aus eisen-schüssigem Kaolin hergestellten, sehr harten, braunen oder roten Porzellan entspricht das harte und ganz säurefeste „Steinzeug“, das für die chemische Großindustrie, namentlich für die Salz-, Salpeter- und Schwefelsäureherstellung ein unentbehrliches Material geworden ist. Es

wird höher gebrannt als das Porzellan, so daß die Oberfläche auch ohne Glasur nicht mehr porös ist. Die feuerfeste, d. h. erst bei etwa 1600° erweichende Schamotte ist aus Ton gebrannt, der außer Al_2O_3 wenig Metalloxyde (CaO , MgO , FeO) enthält, da diese als Flußmittel wirken. Meist setzt man der Masse Reste von schon einmal gebrannter und benutzter Schamotte zu.

Dem Porzellan ähnlich ist auch das „Steingut“, aus unreinerem Kaolin oder gutem Ton hergestellt, weicher, poröser und das zweite Mal nicht so hoch gebrannt und mit einer noch leichter schmelzenden, mehr glasähnlichen Glasur versehen. Es ist Massenware, die in sehr verschiedenen Qualitäten hergestellt wird. Steingut bildet den Übergang zu den gefärbten Töpferwaren, die aus geringem, meist eisenschüssigem Ton fabriziert werden; die Glasur kann eine Blei- oder Zinnglasur sein, kann aber auch durch Einwerfen von Kochsalz in den Brennofen erzeugt werden, wobei sich leicht schmelzende Natrium-Aluminiumsilikate bilden. Da der Ton um so leichter schmilzt, je unreiner er ist, werden diese Waren nicht hoch gebrannt.

Eine Aluminiumverbindung ist noch zu erwähnen, deren Formel und Konstitution nicht genau bekannt ist, die aber in großen Mengen gebraucht wird. Es ist das Ultramarin oder Waschblau, das durch Zusammenschmelzen von Kaolin und Natriumsulfid unter Luftabschluß künstlich dargestellt wird, sich auch als Halbedelstein (Lapislazuli) an wenigen Stellen der Erde als Mineral findet und früher die kostbarste Malerfarbe lieferte. Es ist ein schwefelhaltiges Natrium-Aluminiumsilikat, das in den verschiedensten Tönen (weiß, blau, rötlich, violett) hergestellt werden kann. Die deutsche Fabrikation allein betrug vor dem Kriege an die 5000 t, die als Anstrich- und Papierfarbe viel gebraucht wurde, daneben, um bei der Wäsche und beim Rohzucker die leicht auftretende schwach gelbliche Farbe zu verdecken. Gegen starke Säuren (HCl , nicht zu konzentrierte H_2SO_4) ist das Ultramarin empfindlich, es gibt beim Zerfall u. a. Schwefel, Schwefelwasserstoff, Kieselsäure. Ob Polysulfide oder kolloidaler Schwefel das färbende Prinzip ist, ist noch unbekannt.

M. Calcium.

Im Gegensatz zum Aluminium spielt das Metall noch gar keine Rolle. Um so wichtiger sind die Calciumverbindungen. Der kohlen-saure Kalk, CaCO_3 , bildet in mehr oder weniger reinem Zustand ganze Gebirgszüge. Die häufigsten Verunreinigungen sind Magnesiumcarbonat (dolomitischer Kalk) und Ton (mergeliger Kalk). Ein Gemisch von MgCO_3 und CaCO_3 von wechselnder Zusammensetzung tritt als Dolomit gebirgsbildend auf und zeichnet sich durch Schroffen und Klippen aus. Der Dolomit ist zäher und verwittert schwerer als Kalk. Er ist wahrscheinlich dadurch entstanden, daß ein als Meeressediment entstandenes Kalkgebirge später nochmals vom Meere überschwemmt war und sich

das Magnesiumchlorid des Meerwassers in verschieden starkem Maße mit dem Kalk nach der Formel umsetzte: $\text{MgCl}_2 + \text{CaCO}_3 = \text{CaCl}_2 + \text{MgCO}_3$. Dolomit wird (vgl. S. 163) in totgebranntem Zustand als $\text{MgO} + \text{CaO}$ zur Auskleidung der Konverter mit basischem Futter (Thomasbirnen) benutzt. Zur Mörtelbereitung ist dolomitischer Kalk („Grau- oder Schwarzkalk“) bei vorsichtigem Brennen geeignet; zur Zementbereitung (s. unten) weniger; für diese eignen sich die mergeligen Kalke, die in allen Varietäten vom reinen Weißkalk bis zum reinen Ton überall vorkommen. Ist der Kalkstein deutlich kristallinisch, so heißt er Kalkspat, dessen reinste, ganz durchsichtige Varietäten zu Nicolprismen und anderen optischen Vorrichtungen verarbeitet werden (Material: der Doppelspat von Island). Ist der Kalkspat feinkristallinisch und bildet große Bänke, so heißt er Marmor, der vom reinsten Weiß (Carrara, Griechenland) bis zu den tiefsten Farben vorkommt; seine Verwendung ist allbekannt. Der meiste Kalk enthält noch ebenso kristallisierende („isomorphe“) Carbonate anderer zweiwertiger Metalle, namentlich FeCO_3 , das sich an feuchter Luft zu Brauneisenstein oxydiert und dadurch den antiken Marmorstatuen den schönen gelblichen bis bräunlichen Ton gibt.

Calciumcarbonat ist in reinem Wasser fast unlöslich; enthält das Wasser aber auch nur geringe Mengen von gelöster Kohlensäure, so bildet sich löslicher doppelkohlensaurer Kalk, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, der beim Kochen oder Verdunsten des Wassers wieder als CaCO_3 ausfällt: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3$. Durch Lösen des Kalkes in dem in den Stein eindringenden CO_2 -haltigen Wasser entstehen die Kalkhöhlen, durch Wiederausfallen des CaCO_3 die Stalaktiten und Stalagmiten (vgl. S. 96). In Dampfkesseln führt der Zerfall des gelösten doppelkohlensauren Kalkes zu der unerwünschten Bildung von Kesselstein. Da gelöste Kalk- (und Magnesium-) Salze mit Seife unlösliche Verbindungen geben, nennt man Wasser, das Ca- und Mg-Salze enthält, „hart“. 1° deutscher Härte entspricht einem Gehalt von 10 mg CaO im Liter, alle härtenden Salze werden auf die entsprechende Menge CaO umgerechnet¹⁾. Bleibende Härte wird durch diejenigen Salze bewirkt, die auch beim Kochen gelöst bleiben, die vorübergehende Härte durch die beim Kochen zerfallenden Bicarbonate. Um hartes, namentlich bicarbonathaltiges Wasser zu enthärten, d. h. als Kesselspeisewasser brauchbarer zu machen, versetzt man es mit Soda oder Natronlauge, wodurch die Magnesium- und Kalksalze als Carbonate fast vollständig ausgefällt werden und die entsprechenden, unschädlicheren Natriumsalze entstehen und in Lösung bleiben, oder man filtriert das Wasser durch Schichten von „Natriumzeolith“, einem künstlichen, wasserlöslichen Natrium-Aluminiumsilikat, das sich mit den Kalksalzen zu lös-

1) 1 Mol MgCl_2 entspricht 1 Mol CaO; da das Molekulargewicht von MgCl_2 95,2, das von CaO 56 ist, ist die im Liter gelöste Anzahl Milligramm MgCl_2 mit $10 \times 56 : 95,2$ zu multiplizieren, um die Härtegrade zu erhalten.

lichem Natriumsalz und festem Calciumzeolith (bzw. Magnesiumzeolith) umgesetzt. Ist das Filter verbraucht, so wäscht man das Mg- und Ca-Salz durch konzentrierte Kochsalzlösung aus; es bildet sich wieder fester Natriumzeolith und lösliches CaCl_2 . Wegen dieser Austauschreaktionen nennt man diese Filter „Permutitfilter“.

Erhitzt man kohlen sauren Kalk, so spaltet er CO_2 ab, und zwar entspricht einer bestimmten Temperatur ein bestimmter Gleichgewichtsdruck von CO_2 , genau wie eine Flüssigkeit oder ein fester Körper bei jeder Temperatur einen bestimmten Dampf- oder besser Sättigungsdruck besitzt. Da die Kohlensäureabspaltung wie das Verdampfen unter Wärmebindung verläuft ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - 42 \text{ kcal}$), steigt der Partialdruck des CO_2 über dem CaCO_3 , wie der Sättigungsdruck einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers mit steigender Temperatur an; bei 850° beträgt er eine halbe, bei 898° eine ganze Atmosphäre. Sorgt man dafür, daß das CO_2 vom Luftzug stets fortgeführt wird, so braucht man nicht bis 900° zu erhitzen, um reines CaO zu erhalten.

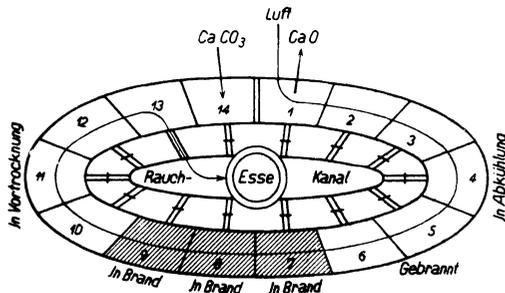
So kann man durch einfaches Erhitzen aus einem überall als Mineral vorkommenden Salz eine starke Base gewinnen, die in der chemischen und metallurgischen Industrie in Riesenmengen gebraucht wird (s. unten). Man brennt den Kalk z. B. in Schächtföfen, die oben mit Kalk und Kohle begichtete werden (neuerdings oft kontinuierlich und automatisch); in anderen Ofentypen schlägt die Flamme seitlich hinein, Feuerungs- und Brennraum sind getrennt. Man kann den Schacht auch knieförmig biegen: im obersten, senkrechten Teile trocknen die aufsteigenden Gase den Kalk, in einem horizontalen Stück mit seitlicher Feuerung wird gebrannt, im untersten, wieder senkrechten Teile kühlt sich der gebrannte Kalk ab und wird abgezogen. Stets enthält die abziehende Luft die aus dem Kalk ausgetriebene und die beim Verbrennen der Kohle entstehende Kohlensäure, doch kommt man wegen des hohen Stickstoffballastes der angesaugten Luft nicht über 30 bis 35 Proz., so daß es nicht lohnt die Gase auf reine Kohlensäure zu verarbeiten. Zucker- und Ammoniaksodafabriken verwenden die in ihren Kalkföfen abfallende Kohlensäure im eigenen Betrieb. In selbständigen Kalkwerken geht das Gas meist ungenutzt ab. Man hat versucht, es in Gewächshäusern oder auf geeignet gelegenen Feldern landwirtschaftlich zu verwerten, da die Assimilation der Pflanzen und damit ihr Wachstum (vgl. S. 28) durch größere Mengen Kohlensäure in der Luft gesteigert wird.

Bei großem und regelmäßigem Absatz benutzt man lieber „Ringföfen“, wie sie auch bei der Herstellung von Ziegeln und von Zement verwendet werden (Fig. 42). 12 bis 16 Kammern mit vorderer Öffnung zum Beschicken und Entleeren sind elliptisch nebeneinander angeordnet, sie stehen miteinander in Verbindung, die durch Einschleiben von Papierschirmen unterbrochen werden kann, ein von oben verschließbarer Kanal führt zu der zentral angeordneten Esse. Das Brennen wird dadurch eingeleitet, daß man von oben Kohle in die mit Kalkstein beschickten

Kammern einwirft, wenn der Kalkstein durch die umlaufende Luft gut getrocknet ist. Wird z. B. in Kammer 8 gebrannt, so tritt die Luft von vorn in Kammer 1 ein, in der fertig gebrannter Kalk liegt, der ausgetragen wird; die weiteren Kammern bis zu der gerade neu beschickten Kammer 14 sind vorn zugemauert, so daß keine Luft eintreten kann. Die Luft streicht von Kammer 1 in die folgenden 2, 3 u. s. f., in denen gebrannter, aber noch heißer Kalk liegt: die Luft wärmt sich dabei vor und kühlt den Kalk ab, sie tritt heiß in die Kammer 7, in der gebrannt wird, und in die folgenden, die beschickt sind, wo sie den Kalkstein trocknet und zum Brennen vorbereitet. So wandert das Feuer um den ganzen Ofen herum und man erreicht eine recht gute Ausnutzung der Abwärme. Allerdings ist der Wärmeverbrauch etwas größer als bei einem modernen Schachtofen.

Unter „Kalk“ kann man dreierlei verstehen: den ungebrannten, natürlichen Kalkstein, CaCO_3 , den gebrannten Kalk, CaO , und den mit

Fig. 42.



Ringofen zum Kalkbrennen.

Wasser abgelöschten Kalk, Ca(OH)_2 , der in Wasser etwas löslich ist und mit mehr Wasser den breiigen Teig gibt, der vom Mauern her bekannt ist. Er wird zunächst in Gruben aufbewahrt, „gesümpft“, um gleichmäßig zu werden und um etwas Wasser zu verlieren. Seine Hauptverwendung ist die zur Mörtelbereitung: dem Kalkbrei wird Sand zugesetzt, der aber chemisch kaum mit dem Kalk reagiert. Auf die Ziegelsteine gestrichen, verliert er etwas Wasser, das in die Steine eindringt; dann reagiert er mit dem CO_2 der Luft unter Austritt von Wasser und Bildung von CaCO_3 : $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Man kann das „Abbinden“ durch künstliche Anreicherung von CO_2 innerhalb der frisch gemauerten Räume beschleunigen (Aufstellen von Körben mit glühendem Koks), doch sind die langsam abgebindenen Mörtel fester. Die Feuchtigkeit von neuen Wohnungen („Trockenwohnen“) beruht auf obiger Gleichung: auf jedes Molekül CO_2 , das den Mörtel trifft, kommt als Echo ein Wassermolekül zurück. Eine vollständige Verwandlung in CaCO_3 findet, da es sich um einen langsam verlaufenden Diffusionsprozeß handelt, selbst im Verlaufe von Jahrhunderten nicht statt, eine Bildung von Silikat (z. B. CaSiO_3) überhaupt

nicht, falls reiner, nicht mergeliger Kalk verwendet worden ist. Der Sand ist also nur Skelett und dient dazu, den Mörtel etwas porös zu machen, um Luft ins Innere treten zu lassen.

War das Ausgangsprodukt nicht reiner Kalkstein, sondern $MgCO_3$ -haltiger Grau- oder Schwarzkalk, oder war der Kalkstein „silikatreich“, d. h. enthielt er Al_2O_3 , Fe_2O_3 und SiO_2 , „Wasserkalk“, „hydraulischer Kalk“ oder „Zementkalk“, so muß „trocken“ gelöscht werden, wobei nicht breiiges, sondern pulverförmiges Kalkhydrat entsteht.

Der Kalk wird in allen drei Gestalten technisch verwendet. $CaCO_3$ in großen Stücken ist der billigste Stein und wird zur Fundamentierung verwendet, in Platten als Marmor und bei besonders feinem Korn als Lithographiestein (z. B. Solenhofen in Franken); der Metallurg, namentlich der Eisenhüttenmann setzt dem Möller große Mengen Kalkstein zu (vgl. S. 146); die Gärungsindustrie verbraucht viel Kalkstein zur Abstumpfung von Säuren, wie Milchsäure, die die rein gezüchteten Hefen schädigen würde; bei Zugabe von Kalk bleibt die Lösung neutral.

Am meisten wird wohl der gebrannte Kalk, CaO , benutzt, von dem Millionen von Tonnen hergestellt werden. Er ist die billigste Base, weit billiger als Natron- oder gar Kalilauge. Die Metallurgie verbraucht Millionen von Tonnen, um Schwefel, Kieselsäure, Phosphorsäure zu binden. Jede metallurgische Schlacke ist ein gemischtes Kalksilikat (vgl. Hochofen-, Thomas-, Kupferschlacke mit ihren verschiedenen Verwendungen). Große Mengen verbraucht die Chlorkalk- und die norwegische Kalksalpeterindustrie, um Chlor oder Salpetersäure in eine feste, leicht transportable Verbindung überzuführen (vgl. S. 79 und 66), ebenso die Zuckerindustrie.

Glas-, Zement- und Kalkstickstoffindustrie werden unten gesondert besprochen werden.

Will man andere Basen herstellen, wie Ammoniak oder Natronlauge, so setzt man der Lösung der Ammonsalze meist gelöschten Kalk zu, der die schwächere und flüchtige Base Ammoniak frei macht. In das Gemisch bläst man in großen, mit vielen Siebböden versehenen Türmen Wasserdampf ein, das Wasser kondensiert sich allmählich und ziemlich reines, noch etwas feuchtes Ammoniak tritt oben aus, um verflüssigt oder in Ammonsulfat verwandelt zu werden. Will man aus der in großen Mengen hergestellten Soda (Na_2CO_3) Natriumhydroxyd, ($NaOH$), herstellen, so setzt man meist ungelöschten Kalk zu, da man dann die nicht unerhebliche Wärme des Lösens [$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 15 \text{ kcal}$] bei dem Prozeß $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH$ mit benutzen kann, Feuerung spart und zu einer konzentrierteren Natronlauge gelangt.

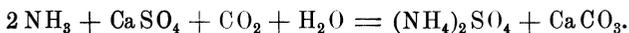
Mit Kalkdüngung [CaO , $CaCO_3$ und auch $Ca(OH)_2$] erzielt man höhere Ernteerträge, macht den Boden lockerer und stumpft die durch Kunstdünger wie Ammonsulfat und Superphosphat in den Boden hineingebrachten Säuren ab. Schon Plinius empfahl Kalkdüngung.

Während man für die meisten der obigen Zwecke jede Base benutzen kann, den Kalk nur seiner Wohlfeilheit wegen nimmt, spielt in der Carbid- und Kalkstickstoffindustrie eine spezifische Eigenschaft des Kalkes eine Rolle. Mit Kohle gibt CaO bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens Carbid, CaC_2 , das mit Wasser Acetylen entwickelt, $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$, mit Stickstoff gibt das Carbid bei hohen Temperaturen nicht wie andere Carbide Cyanid, sondern 1 Mol Stickstoff wird aufgenommen unter Bildung von Calciumcyanid $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$ (vgl. S. 68). — So ist der unscheinbare Kalk eine der wichtigsten Grundlagen der chemischen Großindustrie.

1924 wurden etwa 5 Millionen Tonnen Kalkstein gebrannt, die etwa 2,8 Millionen Tonnen gebrannten Kalk gaben. Davon wurde ein reichliches Drittel gelöscht. Der größte Abnehmer ist die Bauindustrie mit 38 Proz. des gesamten CaO, die Eisen- und Stahlindustrie nahm etwa 27 Proz. auf, die Landwirtschaft etwa halb so viel, die gleiche Menge die chemische Industrie, wobei rund die Hälfte auf die Kalkstickstoffbereitung fällt. Außerdem wurden noch etwa 2 Millionen Tonnen roher Kalkstein abgesetzt. Vor dem Kriege waren die Zahlen entsprechend höher und werden sicher wieder ansteigen.

Ein zweites Calciumsalz, das in der Natur Bergzüge bildet, ist der Gips, der mit 2 Mol. Kristallwasser und wasserfrei als Anhydrit vorkommt. Die wichtigere Form ist das erstere Salz, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, während der Anhydrit hauptsächlich ein Begleiter des Steinsalzes und der mitteldeutschen Kalilager ist. Den Gips braucht man nicht hoch zu erhitzen, um ihm Wasser zu entziehen. Beim „Kochen“ zerfällt er in ein weißes, lockeres Pulver, das mit wenig Wasser unter schwacher Erwärmung und ganz geringer Volumenänderung wieder in das etwas lösliche Dihydrat übergeht (bekannte Verwendungen: Gipsabgüsse, Eingipsen von Nägeln u. dgl.). Erhitzt man höher (bis auf 1000°), so verliert der Gips alles Wasser und gibt etwas SO_3 ab. Alsdann erstarrt er mit Wasser zu einer festeren, wetterbeständigen Masse (Estrichgips).

Zur künstlichen Herstellung von Ammonsulfat wird neuerdings nicht Ammoniak mit der teuren Schwefelsäure zusammengebracht, sondern man suspendiert feingemahlene Gips in der Ammoniaklösung und leitet CO_2 ein, dann tritt unter bestimmten Bedingungen die Reaktion ein:



Der größte Teil des gebrochenen Gipses wandert jetzt in die Ammoniakfabriken der Badischen Anilin- und Sodafabrik, und wir sparen dadurch Schwefelsäure und Einfuhr von Pyrit. Während des Krieges hat man aus Gips nach verschiedenen Verfahren (z. B. durch Erhitzen mit Kohle zu CaS, Einwirkung von CO_2 , Austreiben von H_2S mittels CO_2 , Verbrennen des H_2S zu SO_2) Schwefelsäure hergestellt, da die Pyriteinfuhr Schwierigkeiten machte, doch ist man von dieser umständlichen Fabrikationsart wieder zurückgekommen. Ob man bei der Zement-

herstellung aus Gips, Sand und Ton SO_2 und damit Schwefelsäure als Nebenprodukt gewinnen wird, steht noch dahin.

Gewöhnliches Glas ist ein durch Zusammenschmelzen von CaO , Sand, Soda oder Pottasche erzeugtes, gemischtes Calcium-Alkalisilikat. Für feine Gläser darf keiner der drei Stoffe Eisen enthalten, weil sonst das Glas durch Silikate des zweiwertigen Eisens grünlich gefärbt ist. Ersetzt man das Calcium durch Blei, so werden die Gläser schwerer, stärker lichtbrechend, aber weicher. Die optische Industrie stellt Gläser von jeder Lichtbrechung und Zerstreuung und von sehr geringer Absorption her, aus denen die Linsenkombinationen für Fernrohre, photographische Apparate u. dgl. gemacht werden. Für Quecksilberlampen stellt man Glas her, das auch die heilkräftigen, unsichtbaren, ultravioletten Strahlen wenig absorbiert. Die feineren Gläser enthalten oft Bor-, Phosphor- und Flußsäure, Zink- und Aluminiumoxyd. Die oft sehr komplizierten Gemische werden in Schamottehäfen niedergeschmolzen, wobei meist eine Regenerativfeuerung wie bei den Siemens-Martin- und Tiegelöfen verwendet wird (vgl. S. 165). Glas darf nicht kristallisieren, sondern muß eine unterkühlte Flüssigkeit bleiben, die in der Hitze weich wird, so daß sie vor der Lampe bearbeitbar ist; sie besitzt keinen bestimmten Erstarrungspunkt. Altes Glas kann „entglasen“, d. h. kristallisieren, wobei es seine Bearbeitbarkeit verliert, spröde und meist trübe wird. Durch die gleichen Oxyde, die wir bei der Porzellanmalerei kennengelernt haben, kann man das Glas färben, wobei neue gemischte Silikate entstehen. Daneben kann man dem Glasfluß Stoffe zusetzen, die sich nicht lösen, sondern ganz fein verteilt im Glase suspendiert sind als „Kolloide“, z. B. Gold (Rubinglas), Calciumphosphat oder Zinnoxid (Milchglas), auch Selen und anderes. Näheres siehe in dem Abschnitt Kolloidchemie.

Wirtschaftlich noch wichtiger als die Glasindustrie ist die Zementindustrie. Zement ist ein durch Mischen und Erhitzen bis zum Sintern erzeugtes Gemisch von Calcium- und Aluminiumsilikaten (mit Verunreinigungen durch Magnesium, Eisen und wenig Mangan) und von Aluminaten, die in Salzsäure löslich („aufgeschlossen“) sind und sich in gepulvertem Zustand mit Wasser umsetzen, wobei unter Verfestigung wasserhaltige Silikate entstehen („Abbinden“). Vom Zement wird außer einer bestimmten Zug- und Druckfestigkeit Volumbeständigkeit verlangt, d. h. der Zement darf beim Abbinden sein Volumen nicht verändern, nicht „treiben“. Als Rohstoff nimmt man Kalk und Ton, meist mergeligen Kalk und Ton; an einzelnen Stellen kommen natürliche Gemische vor, die ohne weiteres benutzt werden können. Das Rohmaterial wird fein gemahlen, gemischt und bis zum Sintern erhitzt. Das „Brennen“ kann wieder in Schacht- und in Ringöfen geschehen. Seit 20 Jahren führen sich in Großbetrieben immer mehr die Drehöfen ein, die kontinuierlich arbeiten, größere Mengen bewältigen und schnell arbeiten, so daß man eine falsche Zusammensetzung des Rohmaterials schon nach einem Tage bemerkt, während es bei einem Rurgofen zwei

Wochen dauert, bis eine Kammer ihren Inhalt als fertigen, gebrannten Zement hergibt.

Die Drehöfen (s. Fig. 43) sind schräg gelagerte, sich um eine Längsachse drehende Röhren von einer Länge bis zu 100 m. Am oberen Ende wird das Brenngut in Form von feuchten Stücken („Dickschlamm“) eingetragen, am unteren Ende tritt die Flamme ein, die von Kohlenstaub oder teurer, aber besser von Petroleum unter Druck gespeist wird. Unter Drehen rutscht der Dick Schlamm abwärts, gibt Wasser und Kohlensäure ab; in dem letzten Drittel des Ofens, wo die eingepreßte Flamme zündet, wird das Ton-Kalkgemisch auf etwa 1500° bis zum Sintern erhitzt, der hinterste Teil des Ofens dient zum Kühlen; die

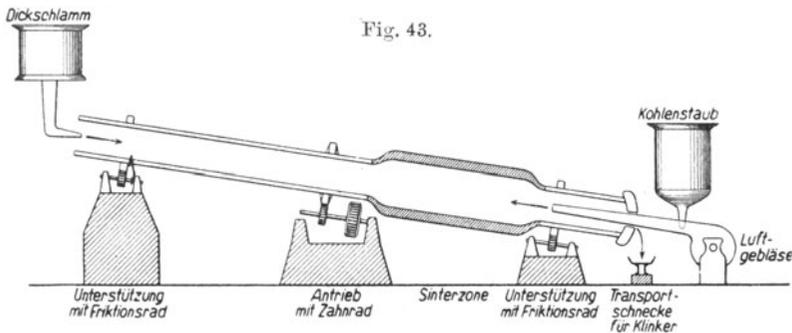


Fig. 43.

Drehofen für Zement (ohne Kühlvorrichtung).

gesinterten „Klinker“ werden gewöhnlich noch in einem kleineren, darunter angebrachten Kühlofen, der von Luft durchströmt wird, gekühlt, die Luft erwärmt sich und wird zur Heizung verbraucht.

Ein bis 100 m langer, sich ein- bis zweimal pro Minute umdrehender, stellenweis bis auf 1500° erhitzter Ofen ist ein technisches Kunstwerk. Beim Drehen gerät er in Schwingungen, die durch verschiedene federnde Unterstüzungen mit Friktionsrädern abgeglichen werden müssen. Der ebenfalls etwas federnde Antrieb erfolgt mittels Zahnrad. Die weiteste, heißeste Stelle ist mit einem sehr schwer schmelzbaren Futter von verschiedener Zusammensetzung ausgekleidet. Solche Drehöfen in verschiedenen Größen bürgern sich in der Industrie immer mehr ein, zum Aufschließen von Bauxit, zum Trocknen von Salzen u. dgl. Der Zement verläßt den Ofen in Gestalt gesintertes Brocken („Klinker“), die feinst gemahlen werden. Da auch der Ton und Kalk fein gemahlen werden müssen und je nach Konsistenz und Verunreinigungen verschiedene Mühlentypen benutzt werden müssen, bietet die Zementindustrie vom mechanischen Gesichtspunkt ebenso viele Probleme wie vom chemischen.

Der auf die beschriebene Weise hergestellte Zement heißt allgemein „Portlandzement“. Er ist so zusammengesetzt, daß das Verhältnis $\text{CaO} : (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ mindestens gleich 1,7 ist, bei kleinerem

Kalkgehalt neigt er zum Zerrieseln, bei allzugroßem zum Treiben; zu großer Gehalt an Magnesiumoxyd, infolge von Verwendung von zu dolomitischem Kalk, führt ebenfalls zum Treiben. Die Zusammensetzung schwankt natürlich, da weder der Kalk noch der Ton chemisch scharf definierte Substanzen sind. Man kann mit folgenden Mittelzahlen rechnen: 58 bis 67 Proz. CaO, 18 bis 27 Proz. SiO₂, 4 bis 11 Proz. Al₂O₃, 2 bis 5 Proz. Fe₂O₃, MgO allerhöchstens 5 Proz., Glühverlust, Alkalisalze, Schwefelsäureanhydrid höchstens 2½ Proz. Das Mischungsverhältnis von Kalk und Ton hängt natürlich von der Zusammensetzung beider Rohstoffe ab; 70 bis 71 Proz. Kalkstein und 30 bis 29 Proz. Ton ist häufig zutreffend.

Portlandzement heißt, da er mit Wasser abbindet, ein „hydraulisches“ Bindemittel, während der gewöhnliche Weißkalkmörtel, der nicht unter Wasser, nur an der Luft abbindet, „Luftmörtel“ genannt wird. Man benutzt alle möglichen Übergänge zwischen beiden, die sich vielfach in der Natur vorfinden (Wasserkalk), aber auch künstlich gemischt werden (Zementkalk); die Zwischenstufen erreichen nicht die Festigkeit des Portlandzements. Bei den normalen Zementen setzt die Erhärtung erst eine Stunde nach dem Anmischen mit Wasser ein; doch stellt man zu bestimmten Zwecken (Abdämmen von einbrechendem Wasser in einem Bergwerk, Bauten von Kriegsunterständen u. dgl.) auch besonders schnell abbindenden Zement her, neuerdings sogenannten kieselsäurearmen Schmelzzement, der in einem elektrischen Lichtbogen geschmolzen und wird wie der gewöhnliche Zement hernach feinst gemahlen. Auch den nur gesinterten Portlandzement verarbeitet man neuerdings zu einem hochwertigen Erzeugnis, mit dem man nach zwei bis drei Tagen bereits die gleichen Festigkeiten erhält, die gewöhnlicher Portlandzement erst nach 28 Tagen ergibt (hochwertiger Portlandzement).

Wichtig sind Raumbeständigkeit und Festigkeit, zu deren Bestimmung genaue, allgemein anerkannte Untersuchungsmethoden festgelegt sind. Die Festigkeit wächst langsam zu einem Maximum, das erst nach Wochen erreicht wird.

Stark kieselsäurehaltiger Kalkstein wird gebrannt, jedoch nicht bis zur Sinterung und kommt als „Romanzement“, besser „Romankalk“ in den Handel. Er wird bei uns weniger benutzt, bindet rascher ab, ist aber weniger fest als Portlandzement. Ähnliches gilt für Zemente aus dolomitischem Kalkstein, die unter Wasser gut erhärten, wenn sie nicht zu hoch gebrannt sind.

Dem Zement wird Sand, Kies, Steinschlag oder zerkleinerte Hochofenschlacke zugegeben (Beton). Auf der Oberfläche gut geschlagener, richtig zusammengesetzter Beton bindet auch unter Meerwasser ab und bleibt fest. Die Gefahr kommt hauptsächlich von dem in großen Mengen im Meerwasser enthaltenen Magnesiumchlorid, daneben von den Sulfaten. Um den Beton auch gegen Zug fester zu machen, legt man Rundeisen (Flußeisen), seltener Bandeisen, in besonderen Fällen Schienen

oder ganze Eisenfachwerkkonstruktionen ein, die, ohne zu rosten, an dem feuchten Beton sehr gut haften. Dieser „Eisenbeton“ wird viel zu Bauten (Warenhäusern, Brücken, Gewölben u. dgl.) verwendet.

Ganz anders sind die Eisenportlandzemente, Schlackenzemente und Hochofenzemente, die Hochofenschlacken enthalten und dem Portlandzement starke Konkurrenz machen. Eisenportlandzement enthält 70 Proz. Portlandzement und 30 Proz. gekörnte Hochofenschlacke. Der Portlandzement dazu wird aus einem Gemisch von Kalkstein und gekörnter Hochofenschlacke, etwa im Verhältnis 1,2 : 1, hergestellt und mit weiterer Hochofenschlacke fein vermahlen. Nimmt man weniger, aber kalkreicheren Portlandzement mit mehr Hochofenschlacke, so erhält man „Hochofenzement“, bei dem der überschüssige Kalk mit der schon im Hochofen geglühten, also „aufgeschlossenen“ Schlacke abbindet. Die Schlacke muß basisch sein und darf nicht viel Manganoxyd enthalten. Hochofenschlacke besteht qualitativ aus den gleichen Komponenten wie Zement: CaO (MgO , MnO); Al_2O_3 (Fe_2O_3); SiO_2 , quantitativ ist der Zement kalkreicher, daher der Kalkzusatz (vgl. S. 155). Kalksandsteine werden aus einem Gemisch von feinem Sand mit 6 bis 8 Gew.-Proz. vollständig abgelöschtem Kalk hergestellt, das nach dem Mischen in Druckkesseln mit Wasserdampf behandelt wird. Dabei greift der Kalk die Sandkörner oberflächlich an, unter Silikatbildung; die Silikate verkitten dann wie Zement die einzelnen Körner, so daß man ein ziemlich festes Produkt erhält. Die Formgebung erfolgt natürlich vor dem „Härten“.

N. Magnesium.

Nächst dem Sauerstoff, Silicium, Aluminium, Eisen, Calcium ist das Magnesium in der uns bekannten Erdrinde der häufigste Stoff und scheint in der tieferen Silikatschicht noch häufiger zu sein (vgl. S. 131). Es kommt als Carbonat MgCO_3 vor, selten rein, meist mit CaCO_3 verschwistert (s. Calcium); reiner Magnesit ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für feuerfeste Steine, denn das Oxyd MgO schmilzt erst bei etwa 2800°. Der beste Magnesit ist der steirische, weitere Lager finden sich z. B. in Euböa, geringe in Niederschlesien. Neuerdings ist es gelungen, aus dolomitischem Kalk reines Magnesiumcarbonat zu gewinnen, doch kann man es noch nicht so billig herstellen, daß man für die Herstellung der vielen Magnesitsteine für Siemens-Martinöfen u. dgl. vom Ausland unabhängig ist.

In Form von löslichen Salzen (Chlorid, Sulfat) kommt das Magnesium in unendlichen Mengen im Meerwasser vor, dem hauptsächlich die Magnesiumsalze den bitteren Geschmack verleihen (das abführende Sulfat ist als „Bittersalz“ bekannt). Bei dem Eindunsten von Meeresteilen schieden sich die leicht löslichen Magnesiumsalze, meist als Doppelsalze mit Kalium, erst spät aus; in Mitteldeutschland sind sie als Rückstände des großen Zechsteinmeeres in riesigen Mengen in den Kalisalzlagern erhalten. Von den Magnesiumsalzen kann nur ein kleiner Teil verwendet

werden, während die Hauptmenge des Chlorids in die Nebenflüsse der Elbe und Weser geleitet werden muß und das Wasser verhärtet.

Die dritte und häufigste, aber am wenigsten verwendbare Art Magnesiumsalze sind die Silikate, meist komplizierte Mischsilikate. Verhältnismäßig reine, zum Teil wasserhaltige Magnesiumsilikate sind Meerschäum, Talk (Schmier- und Glättungsmittel), Speckstein (für Brennerköpfe), Asbest (hoch schmelzend, weich, Wärme- und elektrischer Isolator; Verwendung zu Papier, Schnur, Geweben, Pappen u. dgl. für Isolationen, Wärmeschutz, Heizplatten).

Während Magnesium in den Knochen und Zähnen mehr akzessorischer Bestandteil ist, können die Pflanzen ohne (geringe Mengen) Magnesium nicht leben, denn das Chlorophyll oder Blattgrün, das die Assimilation ermöglicht, ist ein komplizierteres Mg-Salz, so wie der Blutfarbstoff, der Sauerstoffüberträger beim Atmen, ein kompliziertes Eisensalz ist.

Das Metall Mg ist unedler als das Aluminium, auch gegen Wasser und wässrige Lösungen (namentlich saure) empfindlicher, denn Oxyd, Hydroxyd und Carbonat sind nicht ganz unlöslich (vgl. den Versuch S. 26), so daß sich das Magnesium nur an trockener Luft gut hält, unter Wasser aber schlecht. Daher spielt das Metall eine untergeordnete Rolle in der Technik. Man stellt es durch Schmelzflußelektrolyse des Chlorids, meist eines Kalium-Magnesiumchlorids, zwischen einem Eisentiegel als Kathode und einem Graphitstab als Anode her. Sein spezifisches Gewicht ist nur 1,74. Mit Aluminium legiert (Duraluminium, Magnalium, Elektron), wird es in der Flugzeug- und Automobilindustrie verwendet. Da es beim Verbrennen an der Luft ein sehr helles Licht mit viel violetten und ultravioletten Strahlen gibt (daher das Blenden der Flamme!), stellt man das Blitzlicht für Zimmer- und Nachtaufnahmen dadurch her, daß man das leicht oxydable Magnesiumpulver mit stark oxydierendem Kaliumchlorat mischt (ferner Magnesiumfackeln, Raketen, Leuchtkugeln). Als Reduktionsmittel dient es zur Darstellung seltener Elemente.

Von magnesiahaltigen Zementen war S. 233 die Rede. Sie sind nie so fest und raumbeständig wie die reinen Kalk-Aluminium-Kieselsäurezemente. Das leicht lösliche $MgCl_2$ kann Magnesiumoxyd und Carbonat aufnehmen. Reibt man schwach geglühten Magnesit mit einer konzentrierten Lösung von Magnesiumchlorid (z. B. Abwasser von Kalisalzfabriken) an, so erstarrt die Paste nach einiger Zeit zu einer elfenbeinähnlichen Masse, die gegen Wasser ziemlich beständig ist (Sorelzement). Da die Masse im Grunde ein basisches Chlorid ist, hat sie mit eigentlichen Zementen nicht das mindeste zu tun. Setzt man Kork- oder Holzfeilicht und Eisenoxyd oder andere Farben hinzu, so erhält man das „Steinholz“ oder Xylolith, das für Fußböden, Tischbelag u. dgl. benutzt wird.

In der Kalisalzindustrie benutzt man Magnesiumsalze, um die Kalisalze in Form von Doppelsalzen aus Lösungen abzuscheiden, die neben

Kalium- noch Natrium- und Calciumsalze enthalten. Im ganzen aber ist das Magnesium das wenigst [wichtige der hier behandelten Lichtmetalle.

O. Alkalisalze.

Fünf Alkalimetalle sind bis jetzt bekannt¹⁾, zu denen sich noch als Pseudometall das „Radikal“ Ammonium gesellt (vgl. S. 54). Wir behandeln nur die beiden wichtigsten, Natrium und Kalium, von denen ein altes Chemikerlied sagt:

Das Natrium liebt Meereswellen,
Die grüne Erde Kalium,
Die anderen treiben sich in Quellen
Und in gelehrten Büchern rum.

Alkalien sind fidele Brüder,
Kein Schwefelwasserstoff schlägt sie darnieder,
Die Metalle haben nichts danach zu fragen:
Schöne Säuren führen wir zum Tanz!

Die Alkalisalze sind mit Ausnahme der gemischten Silikate fast sämtlich löslich, auch die Sulfide, die bei Schwermetallen durchweg unlöslich sind (vgl. den Versuch auf S. 123). Der Löslichkeit entsprechend, sammeln sich die Salze des Natriums und des Kaliums in den Quellen, Bächen, Flüssen und gelangen ins Meer. Während aber in der festen Erdrinde, namentlich soweit es sich um Silikate handelt, fast gleiche Mengen von beiden Elementen vorhanden sind, überwiegt im Meerwasser das Natrium bedeutend. Ozeanwasser führt 3 bis 3,5 Proz. Salz. Ordnet man etwas willkürlich die Kationen und Anionen, die im Meerwasser vorhanden sind, zu Salzen zusammen, so ergeben sich 78 Proz. Kochsalz, 2 Proz. Kaliumchlorid, 9 Proz. Magnesiumchlorid, 6,5 Proz. Magnesiumsulfat, 4 Proz. Calciumsulfat. Der Grund für dies Überwiegen des Natriums gegenüber dem Kalium ist der, daß die Ackerkrume die Kalisalze stärker zurückhält, „adsorbiert“, als die Natriumsalze. Dementsprechend sind die Pflanzen „Kalifresser“, Tier und Mensch, die wohl von Meerestieren abstammen, „Natriumfresser“. Beide so ähnliche Metalle sind in ihren biologischen Funktionen nicht ersetzbar, wie man etwa im Kriege das Wolfram weitgehend durch die analogen Metalle Molybdän, Chrom und Uran ersetzen konnte. Je mehr wir uns von Pflanzen nähren, desto größer wird unser Kochsalzbedürfnis, umgekehrt schwitzt ein reiner Pflanzenfresser wie das Schaf so viel von den mit der Nahrung eingenommenen Kalisalzen wieder aus, daß man aus dem Wollschweiß Kalisalze gewonnen hat!

Die stärkere Adsorption der Kalisalze durch Ackererde kann man leicht auf folgende Weise demonstrieren. Man stellt zwei verdünnte Lösungen von KCl und NaCl her; einen Teil füllt man in zwei Leitvermögensgefäße (vgl. Fig. 16, S. 75) und gleicht in der bekannten Wheatstoneschen Brücken-

¹⁾ Ein sechstes mit dem Atomgewicht von rund 224, das wahrscheinlich Radioaktivität besitzt, bleibt noch zu entdecken. Merkwürdigerweise sind Kalium und das seltene Rubidium schwach radioaktiv.

schaltung (die beiden Leitvermögensgefäße und zwei Widerstände im Kreise geschaltet, dazu symmetrisch ein Induktorium und ein laut sprechendes Telephon als Brücken) die Widerstände so ab, daß das Telephon schweigt; nun läßt man beide Lösungen durch zwei Röhren mit gut ausgewaschener Gartenerde laufen und sammelt das Abtropfende wieder in den alten Leitvermögensgefäßen auf. Schaltet man jetzt wie vorher zusammen, so wird das Telephon ertönen, weil die KCl-Lösung verdünnter, ihr Widerstand größer geworden ist, wie man sich durch Veränderung der Widerstände bis zum abermaligen Schweigen des Telephons überzeugen kann.

Die Metalle Natrium und Kalium werden meist durch Elektrolyse der geschmolzenen Hydroxyde hergestellt; sie dienen in der chemischen Großindustrie und im chemischen Laboratorium als sehr starke Reduktionsmittel. Natrium hat man manchen Bleilegerungen zugesetzt. Sonst spielen die zu reaktionsfähigen, mit Vorsicht zu behandelnden Metalle in der Technik keine Rolle, desto mehr ihre Salze, die namentlich in Deutschland in unendlichen Mengen zur Verfügung stehen.

Kochsalz findet sich auf der Erde häufig, wohl ausnahmslos als erster Rückstand eines eingedampften Meeresteiles (aus dem streng genommen infolge von Zerfall des gelösten Bicarbonats vorher CaCO_3 ausfällt). Das Kochsalz ist oft durch Anhydritschnüre unterbrochen. Calciumsulfat ist in der Kälte etwas löslicher als in der Wärme, NaCl umgekehrt. Also wird aus einer an beiden Stoffen gesättigten Lösung beim Abkühlen NaCl, beim Erwärmen Anhydrit ausfallen. Man kann also an den Gipsschnüren der älteren Steinsalzlager die Zahl der Temperaturwechsel ablesen, die vor Millionen von Jahren stattgefunden haben, und nennt die Schnüre treffend „Jahresringe“; man hat ausgezählt, daß der kontinuierliche Wechsel von NaCl- und CaSO_4 -Ausscheidung in manchen Lagern etwa 30 000 Jahre hindurch stattgefunden hat! Eine zahlenmäßige Stütze für die Gleichgültigkeit der Geologen gegenüber dem Faktor Zeit.

Das sekundär abgeschiedene „jüngere „Steinsalz““ pflegt reiner zu sein als das ältere, wird daher mehr zu Speisesalz verarbeitet. Das Steinsalz ist das Ausgangsprodukt für sämtliche anderen Natriumsalze. An wenig Stellen der Erde ist das Eindunsten von großen Meeresteilen ohne Störung bis zum „bitteren Ende“, d. h. bis zum vollständigen Ausscheiden aller Kalium- und Magnesiumsalze, vor sich gegangen. Eines der wenigen Beispiele ist das große Zechsteinmeer, das vom Ural bis in die Rheingegend ging und dessen tiefsten Teile an der Stelle des späteren Mitteldeutschlands lagen. Die Verdunstung überwog die Zuflüsse, das Meer wurde folglich immer kleiner und ließ die schwerlöslichsten Salze an den tiefsten Stellen ausfallen. So sind die mitteldeutschen Kalilager entstanden, die man zufällig entdeckte, als man ein neues Lager von Steinsalz bei Staßfurt in Angriff nehmen wollte und „überflüssigerweise“ die über dem NaCl liegenden Salze abräumen mußte. Man warf sie achtlos beiseite, bis man erkannte, daß es sich um lösliche, natürliche Kalisalze (mit Natrium-, Magnesium- und Calciumsalzen verunreinigt) handelte. Bis dahin hatte man Kalisalze

nur in kleinen Mengen durch Auslaugen von Holzasche, aus Seetang und Wollschweiß hergestellt und für chemische Zwecke, weniger zum Düngen verbraucht. Nun kam schnell die Fabrikation von kalireichen Düngesalzen ins Aufblühen, in der Deutschland bis zum Kriegsende das Weltmonopol hatte. 1904 hatte man in der Nähe von Mülhausen im Oberelsaß wertvolle Lager von $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (Sylvinit) entdeckt¹⁾, die nach dem Waffenstillstand mit Elsaß-Lothringen an Frankreich kamen²⁾. Neuerdings ist zwischen den französischen und deutschen Produzenten ein Abkommen getroffen worden, so daß der beide Teile schädigende Konkurrenzkampf aufhört. Die elsässischen Gruben können KCl billiger produzieren als die deutschen, dafür fehlen im Elsaß alle Sulfate. Für manche Pflanzen aber ist dauernde Düngung mit Chloriden schädlich, während Kaliumsulfat dauernd vertragen wird. Alle anderen Kali-gewinnungsmethoden, die während des Krieges namentlich in Amerika mit großem Scharfsinn ausgearbeitet worden sind, als Deutschland seine Lieferungen einstellte, werden nie die großen Produktionsziffern bei billigen Preisen erzielen können wie der Kalibergbau. Es wäre denn, daß man eine wirtschaftliche Methode fände, um das Kali mancher jüngeren Eruptivgesteine (leucithaltiger Laven) aufzuschließen.

Natriumsalze.

Über die Verwendung von NaCl zu Speisezwecken ist nach dem Vorausgehenden wenig mehr zu sagen. Reines Salz wird direkt vermahlen und verpackt, unreines wird umgelöst. Die Löslichkeit des NaCl ist von der Temperatur kaum abhängig³⁾, so daß ein Umkristallisieren (Lösen bis zur Sättigung bei hoher Temperatur, Filtrieren, Abkühlen, Absaugen der ausfallenden Kristalle, Befreiung von der Mutterlauge durch Zentrifugieren) nicht möglich ist. Man muß die Lösung eindampfen, wobei sich entsprechend der fortschreitenden Verdunstung Kristalle ausscheiden. Kochsalz, das nicht zu Speisezwecken verwendet wird, muß nach der Steuervorschrift durch Wermut und Eisenoxyd vergällt werden. In heißen Ländern gewinnt man weniger reines Kochsalz durch Eindunsten von Meerwasser in Salzgärten.

Kochsalz erniedrigt, wie jeder gelöste Stoff den Gefrierpunkt des Wassers. Kühlt man eine konzentrierte NaCl -Lösung immer stärker ab, so scheidet sich anfangs nur Eis ab, bis die Lösung am Gefrierpunkt gesättigt ist und sich wie bei einem Eutektikum (vgl. S. 172) beide Komponenten bei konstanter Temperatur ausscheiden („kryohydratischer Punkt“). Diese Temperatur (etwa -21°) stellt sich sofort ein, wenn man Eis, Wasser und NaCl in solchen Mengen vermischt, daß Lösung, Salz und Eis nebeneinander vorhanden sind. Die

¹⁾ Analoge Lager in Südbaden fängt man jetzt an auszubeuten.

²⁾ Etwas Kalisalz fördert Spanien bei Cardona (Südostspanien).

³⁾ Die Lösungswärme ist fast Null; vgl. das Prinzip von Le Chatelier-Braun, S. 8.

zur Erzeugung dieser „Kältemischung“ nötige Wärmebindung wird durch das Schmelzen von Eis (pro Gramm fast 80 cal) hervorgebracht. Existieren von einem Salze mehrere Modifikationen oder verschiedene Hydrate mit verschiedener Löslichkeit, so entspricht jeder Erscheinungsform ein besonderer kryohydratischer Punkt (z. B. bei Na_2SO_4).

Nächst dem Kochsalz ist die Soda, Na_2CO_3 mit verschieden viel Kristallwasser und auch wasserfrei kristallisierend, das wichtigste Natriumsalz und eines der ersten Produkte der chemischen Großindustrie. Die ursprüngliche Methode zur Sodagewinnung ist fast ganz verlassen. Anfangs gewann man Soda durch Veraschen gewisser Wüsten- oder Strandpflanzen, die (ausnahmsweise!) außerordentlich natriumsalzreichen Zellsaft haben; dann fand Leblanc während der französischen Revolution einen technischen Weg: Kochsalz wurde mit Schwefelsäure zu Salzsäure und Sulfat, das Sulfat mit Kohle und Kalkstein zu Calciumsulfid und Soda umgesetzt, die Soda ausgelaugt und zum Kristallisieren gebracht; aus den übelriechenden Sulfidrückständen gewann man durch Einwirkung von CO_2 und Wasserdampf H_2S , der katalytisch mit Luft zu Wasserdampf und „regeneriertem Schwefel“ verbrannt wurde (vgl. S. 123).

Dies Verfahren wurde überholt durch das im Prinzip viel einfachere von Solvay: gesättigte Kochsalzsole wird mit Ammoniak und Kohlensäure gesättigt; von den vier in der Lösung vorhandenen Salzen NaCl , NH_4Cl , NaHCO_3 und $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ scheidet sich das in der Kälte am wenigsten lösliche, das Natriumbicarbonat, teilweise aus; dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$ immer weiter nach rechts, und es bildet sich fast die theoretische Menge Natriumbicarbonat (vgl. das andere technisch wichtige Beispiel für „reziproke Salzpaare“: $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ = Bildung von Konversionssalpeter, S. 52). Das doppeltkohlensaure Natrium des Solvayprozesses wird abgesaugt, gewaschen und zu Soda kalziniert, wobei Wasser und Kohlensäure frei werden, von denen das CO_2 wieder in den Betrieb wandert, während NH_3 aus der NH_4Cl -Lösung durch gelöschten Kalk regeneriert wird (vgl. S. 229) und ebenfalls in den Betrieb zurückgeht; nur das bei der Umsetzung von Salmiak + Kalk entstehende CaCl_2 geht verloren. Die Badische Anilin- und Sodafabrik geht einen anderen Weg: da sie Ammoniak im großen durch Hochdrucksynthese darstellt (S. 55), braucht sie es nicht zu regenerieren, sondern gewinnt neben NaHCO_3 (bzw. Na_2CO_3) Salmiak (NH_4Cl) und verkauft ihn zu Düngezwecken.

Soda ist eine Grundsubstanz für die Glasherstellung und wird im Laboratorium und im Haushalt in großen Mengen verbraucht. Die Hausfrau zieht die leicht lösliche Kristallsoda $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ dem anhydrischen Salz vor; zum Transport ist das Anhydrid geeigneter, da die Kristallsoda fast 68 Proz. Wasser als unnötigen Ballast enthält. Soda reagiert wie Seife als Salz einer sehr starken Base und einer sehr schwachen Säure alkalisch und emulgiert wie Seife Fett. Daß man

aus Sodalösung und Kalk Natronlauge herstellen kann, ist schon S. 229 erwähnt. Neuerdings wird die meiste Natronlauge durch Elektrolyse von Natriumchloridlösungen dargestellt, wobei man nach verschiedenen Verfahren dafür sorgt, daß die chlorhaltige Anodenflüssigkeit nicht zu der alkalischen Kathodenflüssigkeit dringen kann. In anderen Fällen begünstigt man das und erhält aus Chlor und NaOH Natriumhypochloritlösung oder Bleichlauge (vgl. S. 79). Als Anodenmaterial nimmt man Graphit oder geschmolzenen Magnetit, als Kathode meistens Eisen. Die Natronlauge wird eingedampft und nach starkem Konzentrieren in Formen gegossen, in denen sie in Stangenform erstarrt. Natronlauge dient unter anderem zur Herstellung von Seifen. Fett (= fettsaures Glycerin) + Natronlauge = Glycerin + fettsaures Natrium = Seife.

Aus Soda und der durch Oxydation von Ammoniak entstehenden Salpetersäure stellen wir jetzt künstliches Natriumnitrat oder Chile-salpeter her.

Da das Kochsalz das billigste Salz ist, aus dem man leicht die anderen Natriumsalze herstellen kann, benutzt man in der Industrie jetzt nach Möglichkeit Natriumsalze, auch wenn diese wegen ihrer größeren Löslichkeit schlechter kristallisieren und unbequemer zu reinigen sind als die teureren Kaliumsalze (Jodid, Cyanid, Chromat); nur wo es wie bei der Bereitung von Schießpulver, Spreng- und Feuerwerkssätzen auf absolute Trockenheit ankommt, stellt man die weniger löslichen, also weniger hygroskopischen Kaliumsalze durch doppelte Umsetzung her.

Kaliumsalze.

Daß alle Pflanzenaschen große Mengen von Kali enthalten, kann man leicht zeigen. Jede Spur von Natrium färbt die Bunsenflamme intensiv gelb: jedes Staubteilchen, jedes hoch erhitzte Stückchen Glas erzeugt die charakteristische Gelbfärbung, die die blauviolette Färbung der Flamme durch Kalisalze schwer aufkommen läßt, wenn man die Flamme nicht durch ein blaues Kobaltglas betrachtet, das hauptsächlich nur die blauen Strahlen durchläßt. Bringt man aber eine Zigarre oder Zigarette in die Flamme, so ist die Kalifärbung sofort sichtbar! Wenn Wein gärt, setzen sich Kristalle von „Weinstein“ ab, das ist ein Kalisalz der Weinsäure, das in Wasser schwer, in einer alkoholischen Lösung noch schwerer ist. Tatsächlich gehören Tabak und Weinstock zu den kalibedürftigsten Pflanzen, aber auch alle anderen Pflanzen gebrauchen Kali, das sich im Boden durch Verwitterung der Glimmer- und Feldspatteilchen nur langsam nachbildet. Das Kali scheint bei der Assimilation eine große Rolle zu spielen, während der Phosphor und der Stickstoff zum Aufbau der Zellkerne und des Eiweißes unbedingt erforderlich sind. Stärke- und zuckerreiche Pflanzen (Kartoffel, Zuckerrübe) sind besonders kalibedürftig und reagieren auf Kalizufuhr bei sonstiger guter Ernährung prompt durch höhere Erträge.

So kommt es, daß die Industrie der Kalisalze fast ausschließlich zur Industrie der künstlichen Dünger gehört. Da die meisten in

unseren Kalibergwerken geförderten Salze Mischsalze sind, ist die Reindarstellung von Kaliumchlorid und Sulfat nicht ganz einfach. Bei Gemengen von Natrium- und Kaliumchlorid benutzt man die verschiedenen und mit der Temperatur in verschiedenem Maße variablen Löslichkeiten; sind aber Magnesiumsalze beigemischt, so muß man primär ein wenig lösliches Kalium-Magnesiumchlorid (den auch als Mineral vorkommenden, stets durch Magnesiumsulfat und Kochsalz verunreinigten Carnallit) ausscheiden, aus dem dann mehr oder weniger reines KCl gewonnen wird. Arbeitet man auf Sulfat, so stellt man zunächst das wenig lösliche Kalium-Magnesiumsulfat $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ dar, das mit KCl zu dem wenig löslichen K_2SO_4 und dem sehr löslichen $MgCl_2$ umgesetzt wird. Auch bei der Herstellung des für die Glasfabrikation wichtigen kohlen-sauren Kalis, der Pottasche, wird die Schwerlöslichkeit eines komplizierteren Magnesium-Kaliumdoppelsalzes benutzt. Da wir in unseren Kalibergwerken stets Sulfate und Chloride von K und Mg fördern, haben wir vor den elsässischen Werken, die nur $KCl + NaCl$ gewinnen, sichere Vorteile.

In Amerika bemüht man sich, die an der Westküste in ungeheuren Mengen vorkommenden, großen Seetangarten auf Kalisalze (Chlorid, Sulfat und Carbonat) zu verarbeiten, wobei der Jodgehalt des Tangs (vgl. S. 81) ein finanziell günstiges Nebenprodukt liefern kann. Über die Aussichten dieser Bestrebungen läßt sich noch kein abschließendes Urteil fällen.

Zusammenfassend kann man über die Natrium- und Kaliumsalze sagen, daß bei den Kalisalzen mehr die spezifische Funktion des Kalis als Pflanzennährstoff in den Vordergrund tritt, während bei den Natriumsalzen, wenn wir von der Verwendung des Kochsalzes als Speisesalz absehen, häufig die Eigenschaften der Säure die Hauptsache bilden (Nitrat, Cyanid), die Base gleichgültig ist und das Natrium nur der Billigkeit wegen genommen wird. Meist sind die Natriumsalze löslicher als die Kalisalze, letztere kristallisieren besser und sind daher leichter zu reinigen und sind weniger hygroskopisch.

III. Kolloidchemie und organische Chemie.

Einiges aus der Kolloidchemie.

Bei der Wasseraufnahme von Kieselsäure (S. 133), beim Schwinden von Porzellan (S. 223), bei der Färbung von Glas durch fein verteiltes Gold (S. 231) hatten wir das Wort „Kolloid“ oder „Kolloidchemie“ ausdrücklich gebraucht, bei der Adsorption von Gasen und der Reinigung von gefärbten oder verunreinigten Flüssigkeiten durch poröse oder aktive Kohle (S. 86) hatten wir das Gebiet der Kolloidchemie ebenfalls

gestreift. Wir wollen nun eine der wichtigsten Tatsachen aus der Kolloidchemie im Zusammenhang behandeln.

Unter dem Namen Kolloidchemie faßt man die Erscheinungen zusammen, die auftreten, wenn Stoffe, die nicht miteinander mischbar oder nicht ineinander löslich sind, in feinsten Verteilung nebeneinander vorhanden sind; es genügt auch, daß nur der eine Stoff fein verteilt ist, der andere mehr oder weniger zusammenhängend. Der Ausdruck Kolloidalchemie, der von Thomas Graham stammt, trifft den Kern der Sache nicht, sondern umfaßt nur einen an sich wichtigen Einzelfall, daß nämlich hochmolekulare Stoffe wie Leim (colla) Wasser unter Quellung aufnehmen und klebrig werden (Leim, Eiweiß, Gummiarabikum, Stärke, Ton), nicht kristallin aus der Lösung zu gewinnen sind, nicht diffundieren usw. Der alte Ausdruck wird jetzt auf ein viel weiteres, umfassenderes Gebiet angewendet; für uns ist das Wichtigste die äußerst feine Verteilung und dadurch die Entwicklung einer enormen Oberfläche, die ganz neue Erscheinungen auftreten läßt. Man spricht deshalb neuerdings öfters von „Dispersoidchemie“ oder „Kapillarchemie“. Auf das Molekulargewicht kommt es durchaus nicht an, ebensowenig auf den Aggregatzustand. Zwei fein ineinander verteilte Flüssigkeiten (Emulsionen wie Milch) sind ebensogut kolloid wie feine Flüssigkeitströpfchen in einem festen Medium (Schwamm- oder Wabenstruktur) oder in Gas (Dampf, Nebel) oder feste Teilchen in Gas (Rauch) oder Gasbläschen in einer Flüssigkeit (Schaum) oder ganz fein ineinander verteilte feste Körper wie die Komponenten der Edeltähle mit ihrem samtigen Bruch.

Sind die suspendierten Teilchen grob, so setzen sie sich ab, falls sie schwerer sind als das Dispersionsmittel (Klären einer trüben Flüssigkeit, erstes Entstauben von Gichtgas); sind sie aber sehr fein, so kann sich das „disperse System“ unendlich lange halten, wenn keine Störung eintritt. So entstehen „Pseudolösungen“, die durch Filter hindurchgehen wie echte Lösungen, falls die Filterporen nicht zu eng sind; so entstehen die lange haltbaren Nebel- und Rauchwolken.

Eine scharfe Grenze zwischen den echten Lösungen, den kolloiden Lösungen und den Suspensionen scheint nicht zu existieren. Meist zeigen die kolloiden Lösungen kein meßbares Diffusionsvermögen, keine meßbare Gefrierpunktserniedrigung, doch kann es vorkommen, wie beim Eiweiß und anderen hochmolekularen Stoffen, daß ein Teil echt gelöst, sogar in Ionen gespalten, ein anderer als Kolloid vorhanden, d. h. fein suspendiert ist.

Ein anwesendes Kolloid verrät sich am leichtesten, wenn man seitwärts einen starken, scharf begrenzten Lichtstrahl in das System wirft und senkrecht auf die Bahn des Strahls sieht. Die einzelnen Teilchen beugen das auftreffende Licht ab, und der Weg des Lichtstrahls, der in reinem Gas oder Lösungsmittel, einer echten Lösung oder einem reinen Glase nicht oder kaum sichtbar ist, erscheint scharf und deutlich; besonders eindrucksvoll wird das Bild, wenn das Kolloid gefärbt ist und das Licht daher durch Absorption auf seinem Wege immer mehr

geschwächt wird. Es ist die gleiche Beleuchtungsart wie auf S. 13 bei der Beobachtung der Brownschen Molekularbewegung. Man nennt die Erscheinung den Tyndallschen Lichtkegel, den man auch sehr schön beim Arbeiten mit dem Mikroskop anwenden kann (Ultramikroskop von Zsigmondy und Siedentopf, das bei der Untersuchung von kolloiden Goldlösungen und dem ganz analogen Rubinglas seine ersten Erfolge errungen hat).

Versetzt man eine Natronwasserglaslösung (S. 136 f.) mit Salzsäure, so tritt der Lichtkegel auf, auch wenn die Kieselsäure noch nicht in Form eines kleisterähnlichen Breies ausgeflockt ist, ein Zeichen dafür, daß sie zwar schon unlöslich, aber noch nicht sichtbar in der echten Lösung suspendiert ist. Die Kieselsäure flockt stark wasserhaltig aus, ist also ein echtes „Kolloid“ wie Leim, Stärke u. dgl.

Wässrige kolloide Lösungen, die natürlich nur ein, wenn auch wichtiger und viel untersuchter Spezialfall sind, nennt man kurz „Hydrosole“. Sie können auf sehr verschiedenen Wegen entstehen. Man kann einen festen oder flüssigen Stoff mechanisch ganz fein verteilen; so reibt der fließende Eisstrom des Gletschers von den Felsenuffern Gesteinsteilchen ab und am Gletschertor entspringt ein von grauweißen Teilchen trüber Bach („Gletschermilch“), der sich oft erst klärt, wenn der Fluß in einen großen See mündet, der wie der Bodensee für den Rhein, der Genfer See für die Rhone als Klärbassin wirkt. Man kann umgekehrt auch aus echten Lösungen (mit oder ohne Ionen) einen festen Stoff ganz fein verteilt herstellen (Reduktion von Goldchlorid durch Phosphor, Acetylen, Gerbsäure od. dgl.; Fällung von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff als strohgelbes Arsentrisulfid As_2S_3). Man kann ein Metall durch einen elektrischen Lichtbogen unter einer Flüssigkeit zerstäuben; der dabei entstehende Dampf kondensiert sich zu feinen festen Teilchen, die im „Lösungsmittel“ suspendiert sind.

Charakteristisch für solche kolloiden Lösungen ist eine sehr starke Färbung und infolge ihrer enormen Oberfläche eine sehr starke Katalysatorwirkung. Eine nur schwach gelbliche Lösung von $HAuCl_4$ gibt beim Reduzieren zu kolloidem Gold eine tief purpurrote (seltener eine himmelblaue) Färbung, die die gleiche Farbe hat wie das Rubinglas; bringt man aber das suspendierte Gold zum Ausflocken, so entsteht eine winzige Menge eines schmutzig gefärbten Niederschlages, an dem man sieht, wie gering die Menge des färbenden Agens war. Stellt man sich durch einen unter Wasser zwischen zwei Platindrähten brennenden Lichtbogen eine graubraune kolloide Platinlösung her, so kann man mit Bruchteilen eines Milligramms eine konzentrierte Wasserstoffsperoxydlösung zum heftigen Aufschäumen bringen infolge von Sauerstoffentwicklung, die weit stärker ist, als wenn man viele Milligramm Platinmohr oder gar Platindraht zugesetzt hätte (vgl. S. 46 f.).

Da im ganzen ein sich selber überlassenes System eine möglichst kleine Oberfläche anzunehmen bestrebt ist, müssen bei den kolloiden Systemen besondere Verhältnisse vorliegen, die der Verringerung der

Oberfläche entgegenwirken. Das kann bei zähen Lösungen der große Widerstand, die große innere Reibung sein; aber verdünnte wässrige Lösungen sind nicht zäh und können doch enorm beständig sein. Man kann leicht nachweisen, daß die suspendierten Teilchen elektrisch geladen sind, und zwar entgegengesetzt wie das Suspensionsmittel. Da sich gleich geladene Teilchen gegenseitig abstoßen, findet keine Ausflockung statt. Nimmt man den Teilchen aber auf irgend eine Weise ihre Ladung, so ballen sie sich unter enormer Verringerung ihrer Oberfläche zusammen. Zu dem Zwecke füllt man z. B. eine kolloide Arsen-trisulfidlösung in ein U-Rohr mit zwei Platinelektroden und legt eine starke Spannung an; alsdann tritt am positiven Pol in kurzer Zeit eine Ausflockung von As_2S_3 und damit eine Entfärbung der Lösung ein: das Kolloid war also negativ geladen. Eine rotbraune Lösung von $Fe(OH)_3$ würde das Kolloid am negativen Pol abscheiden, das Eisenhydroxyd ist also positiv geladen.

Negativ geladene Kolloide werden durch mehrfach positiv geladene Ionen, also Metallionen, sehr leicht ausgeflockt. Muß man z. B. zur Ausflockung eines As_2S_3 -Sols eine Lösung anwenden, die 0,09 Mole $NaCl$ im Liter enthält (0,09 normal ist), so genügt schon eine 0,0013 normale $AlCl_3$ -Lösung. Man hat die Wertigkeit seltener Metalle sehr hübsch und sicher aus der ausflockenden Wirkung erkennen können, da es sich um Unterschiede von Zehnerpotenzen handelt. Daß gleichwertige Ionen unter sich kleine, regelmäßige Unterschiede zeigen, tut nichts zur Sache. Umgekehrt sind positiv geladene Ionen sehr empfindlich gegen mehrwertige Anionen. Diese Empfindlichkeit erschwert das Arbeiten mit allen Kolloiden, man ist scheinbar vom Zufall abhängig. Mischt man ein positiv und ein negativ geladenes Kolloid, so fallen sich beide bei richtiger Wahl des Mengenverhältnisses vollständig aus, wovon man beim Klären von Abwässern Gebrauch macht.

Man hat versucht, das Wandern von Kolloiden zum einen, des Suspensionsmittels zum andern Pol zu benutzen, um Kolloide wasserärmer zu machen (Elektroosmose von Torf, Ton, Pasten, wie sie bei der Farbfabrikation im chemischen Großbetriebe anfallen), doch war häufig der Kraftbedarf zu groß, um das Verfahren wirtschaftlich zu machen.

Handelt es sich um feste Kolloide mit großer Oberflächenentwicklung, so kann eine Verringerung der Oberfläche durch Aufnahme von festen, flüssigen oder gasförmigen Teilchen eintreten. Darauf beruht zum Teil die adsorbierende Wirkung von Holz- oder aktiver Kohle. Eine Fülle von kolloiden Arzneimitteln ist jetzt in Benutzung, um im Körper vorhandene Bakterienherde oder schädliche Kleinlebewesen zu „agglutinieren“: Kohletabletten, Bolus albus (reiner pulverförmiger Ton), kolloidales Silber u. dgl. gehören hierher. Um kolloide Metallösungen haltbarer zu machen, setzt man häufig ein gleich geladenes „Schutzkolloid“ zu (Gummiarabikum, Tannin, Abbauprodukte des Eiweißes u. dgl.).

Daß Kolloide durch Wasseraufnahme eine starke Volumenvergrößerung erfahren, ist vom Ton, Leim, Eiweiß usw. bekannt; dem ent-

spricht eine starke Volumenverminderung bei der Abgabe von Wasser (Schrumpfen oder Schwinden des Tons und Porzellans beim Brennen). Im Ackerboden hat man es hauptsächlich mit Erscheinungen der Kolloidchemie zu tun (Adsorption, Quellung, Ausflockung); viele wertvolle Mineralien, wie die meisten Brauneisensteinarten, sind Kolloide; ebenso gehören viele biochemische Vorgänge zur Kolloidchemie (Emulgieren des Fettes durch gewisse Enzyme im Verdauungstraktus, vielleicht auch die Adsorptionsercheinungen, die die Atmung und deren Schädigung durch Giftgase bedingen). Daß es sich in der Photographie, wo man Suspensionen von Ag Br in Gelatine benutzt, um kolloidchemische Vorgänge handelt, versteht sich nach dem Gesagten von selbst. In der Erzaufbereitung benutzt man die verschiedene Benetzbarkeit von Erz und Gangart durch gewisse Öle bei der Schwimmaufbereitung oder Flotation: man bringt das fein gepulverte Gemisch von Erz und Berg mit Wasser und etwas Öl zusammen und bläst einen feinblasigen Luftstrom durch die Flüssigkeit, alsdann sinken die tauben Gesteinsteilchen unter, das hochwertige Erz reichert sich in dem oben schwimmenden Schaum an, kann vom Öl leicht getrennt werden, das wieder in den Betrieb zurückwandert. Die Emulsion von Fett und Schmutz durch Seife u. dgl. ist selbstverständlich ein kolloidchemischer Vorgang. Eine Lösung, die Kolloide und wirklich gelöste Stoffe enthält, kann man dadurch trennen, daß man sie in ein Gefäß mit einer tierischen oder Pergament-Membran füllt: das Kolloid vermag die Membran nicht zu passieren, wohl weil die Poren zu fein sind, während Salze, Säuren und andere wirklich gelöste Stoffe hindurchwandern können. Setzt man das „Dialysiergefäß“ in eine Schale mit Wasser, in der man das Wasser häufig erneuert, so diffundieren die echt gelösten Stoffe heraus. Gut zu einem solchen Versuch eignet sich das Kieselsäuregel, das man beim Versetzen einer Natronwasserglaslösung mit verdünnter Salzsäure erhält, wobei man das Abwandern der überschüssigen Säure in das äußere Wasser leicht mittels Lackmus nachweisen kann. Selten gelangt man aber zu einer reinen Lösung von wasserhaltiger Kieselsäure, weil bei starker Verarmung an Elektrolyten meist eine Ausflockung der Kieselsäure eintritt.

Zum weiteren Eindringen in das interessante und vielseitige Gebiet der Kolloidchemie seien an kürzeren Werken empfohlen: Freundlich, Grundzüge der Kolloidchemie; Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen; V. Pöschl, Einführung in die Kolloidchemie; Wedekind, Kolloidchemie (Sammlung Göschen). Die großen klassischen Lehrbücher von Zsigmondy und Freundlich bringen selbstverständlich mehr und exakteres Material.

Einiges aus der organischen Chemie.

Die Chemie des Kohlenstoffs hat man aus rein praktischen Gründen zu einer eigenen Wissenschaft zusammengefaßt. Das C-Atom hat die Fähigkeit, im Gegensatz zu fast allen anderen Elementen mit Ausnahme des dem Kohlenstoff in gewissen Beziehungen verwandten

Siliciums und vielleicht noch des Bors, Verbindungen zu bilden, in denen zahlreiche gleichartige Atome miteinander zu einer Kette vereinigt sind. Die Ketten können glatt fortlaufend oder verzweigt sein, sie können sich auch zu einem oder mehreren Ringen mit verschieden viel Gliedern zusammenschließen; an Ringen sind sechsgliedrige am häufigsten, wie sie auch im Graphit nachgewiesen sind (vgl. S. 83). Während Verbindungen, die mehrere Stickstoffatome miteinander verbunden enthalten, wie die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H (vgl. S. 57), hochexplosiv und auch Verbindungen mit Sauerstoffketten oder -ringen sehr labil sind, kennt man Kohlenstoffverbindungen, die an die 100 C-Atome enthalten und sehr beständige Gebilde darstellen. Da außerdem die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und den Halogenen viele Eigenschaften miteinander gemeinsam haben, auch analytisch anders zu behandeln sind wie die Verbindungen aller anderen Elemente, hat man die Kohlenstoffchemie als „organische Chemie“ auch dann noch von der Chemie der anderen Elemente abgetrennt, als man längst wußte, daß es sich bei den Kohlenstoffverbindungen um nichts prinzipiell Neues handelt, daß nicht etwa eine geheimnisvolle „Lebenskraft“, die früher angenommene „vis viva“, die organischen Stoffe im Organismus der Pflanze und der Tiere aufbauen muß. Viele pflanzliche und tierische Produkte stellen wir im Laboratorium und in den chemischen Fabriken im kleinen und im großen her, wenn wir dabei auch ganz andere Wege einschlagen als Pflanze und Tier in den Mikrolaboratorien ihrer Zellen. Als man den Harnstoff, den Traubenzucker, den Indigo aus anorganischen Stoffen, d. h. letzten Endes aus den Elementen C, O, H und N aufbauen lernte, erregte das begreiflicherweise großes Aufsehen. Jetzt wissen wir, daß es prinzipiell möglich ist, alle Stoffe herzustellen, sobald wir die Verkettung der Atome im Molekül, die „Konstitution“ der Verbindung kennen. Wenn es sich um Mammutmoleküle handelt, wie beim Eiweiß und seinen ersten Abbauprodukten, wo das Molekulargewicht in die Zehntausende und vielleicht noch höher geht, kennen wir die Konstitution begreiflicherweise noch nicht, wir wissen nur, welche Atomgruppen oder Radikale (vgl. S. 54) am Aufbau beteiligt sind. Wenn wir einmal ein Eiweißmolekül darstellen lernen, so heißt das andererseits noch keineswegs, daß wir damit Leben und Bewegung erzeugen, einen homunculus in der Glasretorte herstellen und dem Geheimnis des Lebens auf die Spur kommen!

Sind die vier Valenzkräfte eines Kohlenstoffatoms in einer Verbindung mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen abgesättigt, so existieren von der betreffenden Verbindung drei verschiedene Modifikationen: eine dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, die zweite nach links, die dritte ist zu gleichen Teilen aus den erstgenannten aufgebaut und ist daher durch Kompensation „optisch inaktiv“. Den Schlüssel zu dieser Erscheinung gab die S. 12 erwähnte, von van 't Hoff, Le Bel und anderen aufgestellte Theorie der Stereochemie, d. h. der Anordnung der Atome im Raume. Die Produkte der Tier- und Pflanzen-

zelle sind meist optisch aktiv, die im Laboratorium („in vitro“) hergestellten, chemisch sonst mit ersteren identischen Produkte sind inaktiv; doch kann man sie nach komplizierten Methoden in die aktiven Komponenten spalten. Wir kennen jetzt von einer ganzen Reihe von Elementen optisch aktive Verbindungen, nicht nur vom Kohlenstoff.

Den Ingenieur beschäftigen von den Hunderttausenden von Kohlenstoffverbindungen hauptsächlich diejenigen, die er als Energiequellen in seinen Maschinen benutzt, die Treibmittel, und diejenigen, mit denen er die Reibung in seinen Maschinen verringert, die Schmiermittel. Dabei ist es natürlich gleichgültig, ob es sich um reine Stoffe oder um die kompliziertesten Gemische aus vielen ähnlichen oder unähnlichen Stoffen handelt. Wir wollen daher hauptsächlich diese beiden Gruppen von organischen Körpern und ihre Muttersubstanzen behandeln.

Treibmittel.

Ein Treibmittel für einen Explosionsmotor muß mit Luft vollständig und schnell unter möglichst hoher Wärmeentwicklung und Volumenvergrößerung verbrennen, wobei es auf den Aggregatzustand nicht ankommt. Der Gasmotor arbeitet mit Gicht-, Koks-, Leucht- oder Wassergas, die auf S. 101 ff. und S. 148 und 152 ausführlich abgehandelt worden sind. Die Kleinmotoren werden meist mit flüssigen Treibmitteln (Benzin, Benzol, Alkohol, Petroleum) betrieben, die Dieselmotoren benutzen vielfach feste oder halbfeste, schwerer flüchtige Treibmittel (Naphthalin, Anthrazenöl, Teer und die Destillationsrückstände von verschiedenen Petroleumarten).

Petroleum.

Die wichtigste und wirksamste Gruppe von flüssigen Treibmitteln stammt aus dem Petroleum. Dieses rückt deutlich in die Reihe der politisch wichtigsten Bodenschätze, zum Eisen, zur Kohle und zum Golde auf. Ein Kriegsschiff, das mit flüssigen Treibmitteln bewegt wird, hat einen größeren Wirkungskreis und ist leichter zu versorgen als ein mit Dampfmaschinen bewegtes, denn Öl läßt sich leichter transportieren und übernehmen als Kohle, enthält keine Asche, die Lagerung ist bequemer, 1 cbm Öl hat etwas mehr Heizkraft als 1 cbm Kohle, die ja stets locker lagert; die Ölmaschinen nutzen ferner die Energie weit besser aus als die Dampfmaschinen. So kommt es, daß England und Amerika immer mehr Ölquellen in ihren Machtbereich zu ziehen versuchen und in erbitterter Konkurrenz stehen. Nähere Ausführungen hierüber würden den Rahmen des Buches überschreiten, doch ist es sehr lohnend, die politischen Kämpfe in Mexiko, um Mossul sowie die Länder um den Stillen Ozean *sub specie petrolei* zu betrachten! Statistik und Vorkommen, die zu solchen Betrachtungen einladen, s.S. 253.

Das Petroleum ist so gut wie sicher ein Zersetzungsprodukt aus tierischen Fetten, und zwar deutet sein häufiges Zusammenvorkommen

mit NaCl auf marinen Ursprung. Über die Entstehung im einzelnen wissen wir wenig, sie wird von Ort zu Ort verschieden sein, denn jedes Petroleum hat eine andere Zusammensetzung. Für einen organischen Ursprung spricht u. a. die Tatsache, daß so gut wie jedes Petroleum optisch aktive Substanzen enthält.

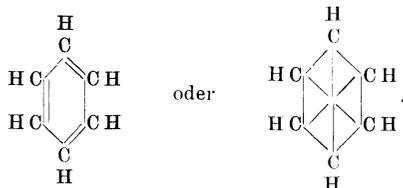
Der Hauptmenge nach bestehen die weitaus meisten Petroleumsorten aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen, gewisse dickflüssige, dunkle Arten enthalten komplizierte Sauerstoffverbindungen und nähern sich den Asphalten.

Kohlenwasserstoffe.

Je nachdem, ob die Kohlenstoffkette offen oder zu Ringen verschiedener Art geschlossen ist, unterscheidet man „aliphatische“, „aromatische“ und „hydroaromatische“ Kohlenwasserstoffe (aliphatisch von *ἄλειφαρ* = aleiphar = Fett). Von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist die wichtigste Gruppe die der Paraffine (vgl. S. 103), die keine doppelte Bindung von C-Atomen enthalten. Da der Kohlenstoff vier-, der Wasserstoff einwertig ist, ist die allgemeine Formel der Paraffine $C_n H_{2n+2}$. Die niedrigsten Glieder (Methan, CH_4 , Äthan, C_2H_6 , Propan, C_3H_8 , Butan, C_4H_{10}) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und kommen in den das Petroleum meist begleitenden Erdgasen vor¹⁾; die höheren Glieder vom Pentan und Hexan an sind flüssig, die höchsten fest. Das pennsylvanische Petroleum besteht fast ausschließlich aus Paraffinen bis zu sehr hohen Gliedern.

Enthalten die aliphatischen Kohlenwasserstoffe doppelt gebundene C-Atome, so nennt man sie Olefine (mit Doppelbindungen) oder Acetylene (mit dreifachen Bindungen). Sie sind in den Erdölen seltener, daher für uns unwichtiger, so interessant sie vom chemischen Standpunkt sind.

Schließt sich die Kohlenstoffkette zu Ringen zusammen, so komplizieren sich die Verhältnisse. Die interessanteste, auch in manchen Erdölen vorkommende Gruppe ist die der „aromatischen“ Kohlenwasserstoffe, die im Steinkohlenteer häufig sind. Die einfachste solche Verbindung ist das Benzol, das die Formel C_6H_6 hat und aus einem Sechsring besteht, in dem die Kohlenstoffatome sehr fest verbunden sind; seine Konstitution wird verschieden gedeutet: mit drei Doppelbindungen oder mit sechs Bindungen, die sich im Innern des Ringes gegenseitig absättigen.



¹⁾ Wo Methan aus der Erde strömt, braucht natürlich kein Petroleum zu gewinnen zu sein, da die Flüssigkeit in Spalten versickern kann.

Ersetzt man ein H durch die Gruppe OH, so erhält man einen Alkohol (CH_3OH = Methylalkohol oder Holzgeist, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = Äthylalkohol); bei den aromatischen Stoffen nennt man die Verbindungen nach dem ersten Gliede $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ Phenole; Phenol oder Carbonsäure ist das bekannte Desinfektionsmittel. Die Gruppe CH_3 , die sich vom Methan ableitet, heißt Methyl, die Gruppe C_2H_5 Äthyl, die Gruppe C_6H_5 Phenyl (über Äthylalkohol s. S. 254). Die Gruppe COOH ist für organische Säuren charakteristisch: HCOOH = Ameisensäure, CH_3COOH = Essigsäure usf. Ersetzt man ein H-Atom durch die Amidogruppe NH_2 , so erhält man Basen, von denen das erste Glied der aromatischen Reihe $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, das aus dem Steinkohlenteer gewonnene Anilin, als Grundstoff vieler Farben das wichtigste ist.

Sechsringe sind die häufigsten Ringgebilde, in manchen Petroleumsorten aber, namentlich den rumänischen und noch mehr denen von Baku, kommen auch (meist hydrierte) Kohlenwasserstoffe vor, die Fünfringe und Sechs- und Fünfringe nebeneinander enthalten. Es sind die sogenannten Naphthene, auf die wir nicht näher eingehen können.

Die Verbrennungswärme pro Gramm (die spezifische Verbrennungswärme) steigt mit steigendem Wasserstoffgehalt des Moleküls, wie folgende kurze Zusammenstellung zeigt, die wegen der Isomeriefälle, die vom Propan ab auftreten, abgerundete Zahlen gibt. Es sind die spezifischen Verbrennungswärmen, wie man sie in der kalorimetrischen Bombe erhält, also die unteren Heizwerte bei konstantem Volumen (vgl. S. 40, 84, 89 f.).

Paraffine.

Methan	C_1H_4	gasförmig	13 300 cal pro Gramm
Äthan	C_2H_6	"	12 300 " " "
Propan	C_3H_8	"	11 900 " " "
Pentan	C_5H_{12}	flüssig	11 600 " " "
Hexan	C_6H_{14}	"	11 500 " " "
Oktan	C_8H_{18}	"	11 400 " " "
Dekan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	fest	11 300 " " "
Hexadekan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	"	11 300 " " "

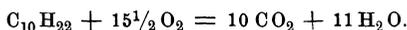
Aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe.

Benzol	C_6H_6	flüssig	10 000 cal pro Gramm
Naphthalin	C_{10}H_8	fest	9 614 " " "
Anthracen	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	"	9 510 " " "
Tetralin	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	flüssig	10 140 " " "
Dekalin	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	"	10 860 " " "

Die spezifischen Verbrennungswärmen der Paraffine werden bei etwa 11 200 cal fast konstant, wenn es sich um reine Stoffe handelt [denn mit steigendem Molekulargewicht nähert sich die Zusammensetzung immer mehr der konstanten Bruttoformel $(\text{CH}_2)_n$]. Bei den flüssigen und festen Paraffinen des Handels kommt man aber wegen

gewisser Verunreinigungen mit kleinerer Verbrennungswärme selten über 11 000 cal pro Gramm. Aus dem gleichen Grunde erreicht man auch bei den besten Petroleumsorten (z. B. den pennsylvanischen) selten höhere Werte; im Durchschnitt kann man bei guten Petroleumsorten mit 10 500 cal pro Gramm rechnen.

Wir wollen zum Schluß für ein Petroleum, daß etwa die Zusammensetzung des Dekans, $C_{10}H_{22}$, besitzen möge, den unteren Heizwert bei konstantem Druck berechnen, wenn die Verbrennungswärme in der Bombe, also bei konstantem Volumen 11 000 cal pro Gramm beträgt. Die Verbrennung geht nach der Formel vor sich:



Dekan hat ein Molekulargewicht von $10 \cdot 12 + 22 = 142$. 142 g geben 11.18 g Wasser, 1 g also 1,4 g. Da zur Verdampfung von 1 g Wasser bei Zimmertemperatur 585 cal aufzubringen sind, ist der untere Heizwert von 1 g des Petroleums um $1,4 \cdot 585 = 814$ cal kleiner als der obere. Bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasserdampf bei konstantem Druck werden $15\frac{1}{2}$ Mole Sauerstoffgas verbraucht, dafür entstehen 10 Mole CO_2 und 11 Mole Wasserdampf pro Mol, also muß eine Mehrarbeit geleistet werden, die der Entwicklung von $10 + 11 = 21$ Molen Gas entspricht. Pro Mol Gas beträgt diese Arbeit (vgl. S. 40) $P \cdot V = R \cdot T$, also, da $R = 2$, $T =$ rund 290 ist, pro Mol 580 cal, also für 21 Mole Gas, die bei der Verbrennung mehr entwickelt als verbraucht werden, $21 \cdot 580 = 12180$ cal. Da wir nun aber nicht mit einem Mol Dekan rechnen, sondern nur mit einem Gramm Substanz, ist die Mehrarbeit $12180 : 142 = 858$ cal. Der untere Heizwert bei konstantem Druck ist also um $814 + 858 = 1672$ cal kleiner als der Verbrennungswert in der Bombe, also beträgt er $11000 - 1672 = 9328$ cal pro Gramm.

Will man aus der Verbrennungswärme einer flüssigen Substanz die des Dampfes berechnen, so muß man die Verdampfungswärme zuaddieren (bei Kohlenwasserstoffen 80 bis 100 cal pro Gramm). Die Verbrennungswärme der Flüssigkeit ist um den Betrag der Schmelzwärme größer als die Verbrennungswärme des festen Stoffes (rund 30 cal pro Gramm). 1 g Benzoldampf entwickelt also bei der Verbrennung 10 100 cal, 1 g festes Benzol nur 9 970 cal.

Reinigung und Destillation des Petroleums.

Jedes Petroleum ist ebensogut eine Individualität wie eine bestimmte Art Steinkohle. Bei beiden ist nicht einmal die Zusammensetzung im gleichen Schacht bzw. Bohrloch die gleiche, sondern die Eigenschaften wechseln mit der Tiefe; daher sind bestimmte Angaben nicht zu machen. Näheres über Zusammensetzung und Eigenart der wichtigsten Erdölarten findet man z. B. in den Büchern: R. Kissling, Chemische Technologie des Erdöls (Vieweg, 1924), und L. Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung (Springer, 1924).

Das dem Petroleum meist beigemischte und bei der Destillation störende, fein verteilte Wasser (Emulsion, s. Kolloidchemie) muß durch physikalische oder physikalisch-chemische Mittel entfernt werden (Anlegen einer Spannung, Zentrifugieren, Zusatz eines anderen, Wasser aufnehmenden Kolloids). Alsdann wird destilliert, je nach der Art des

Petroleums bzw. der zu gewinnenden Fraktion bei gewöhnlichem, Unter- oder Überdruck. Steigt die Temperatur hoch, so zerfallen die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe unter Zerbrechen der Kette („cracking-Prozeß“); bei sehr hohen Temperaturen kann auch Abscheidung von kohleähnlichen Substanzen eintreten. Die Fraktionen werden zur Abscheidung der Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthaltenden Verunreinigungen mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit Natronlauge gewaschen und häufig noch mit Fuller- oder Floridaerde behandelt, einem stark adsorbierenden kolloiden Silikat.

Die Fraktionen unterscheidet man meist als Ligroin (bzw. Solventnaphtha), Benzin, Leuchtöl, Gasöl, Spindelöl, Maschinenöl, Zylinderöl und Rückstand, doch hängt das von der Art des Ausgangsprodukts ab. In obiger Reihenfolge steigen Siedepunkt, Flammpunkt und spezifisches Gewicht. Ligroin bzw. Solventnaphtha ist ein in der chemischen Industrie viel gebrauchtes, niedrig siedendes Lösungsmittel. Die drei letztgenannten Öle sind typische Schmieröle (s. unten). Das wichtigste für den Techniker ist das leicht siedende, als Treibmittel unersetzliche Benzin, das vornehmlich den pennsylvanischen Erdölen entstammt; weniger flüchtig ist das Leuchtöl oder eigentliche Petroleum, dessen Flammpunkt nach den deutschen Vorschriften über 20° liegen muß. Von den Rückständen ist das wichtigste der für Großmotoren, namentlich Kriegsschiffmotoren viel gebrauchte Masut, der Destillationsrückstand der russischen Erdöle, von dessen Besitz die Entscheidung des nächsten Seekrieges abhängen kann. Schon jetzt sollen 38 Proz. des Kraftbedarfs für Schiffe durch Erdölheizung geliefert werden.

Das in der Medizin und auch in Betrieben (zur Verhütung von Reibung von Metall auf Metall) benutzte Vaseline ist ein Gemisch von festen und flüssigen Paraffinen, das aus pennsylvanischem Petroleum durch Destillation bei hoher Temperatur und stark vermindertem Druck gewonnen wird. Der beim Erhitzen des Petrolpechs gewonnene Petrolkoks ist beim Aluminium (S. 219) besprochen worden.

In den letzten Jahren macht sich in Deutschland immer mehr das Bestreben geltend, den Mangel an natürlichem Benzin deutschen Ursprungs durch die Herstellung von künstlichem Benzin u. dgl. wettzumachen. Man hydriert unter sehr hohem Druck bei hoher Temperatur teerhaltige Kohle mit billigem technischen Wasserstoff (z. B. nach Bergius) und kann je nach den innegehaltenen Bedingungen aus dem in der Kohle vorhandenen Teer, auch aus der Kohle selbst Treibmittel verschiedener Art herstellen; andere Forscher und Techniker, wie Franz Fischer, hydrieren unter etwas anderen Bedingungen mit oder ohne Katalysator. Bergius arbeitet nach seinen Angaben (Zeitschr. f. angew. Chem. **38**, 502, 1925) bei 450° und 150 Atm. und gewinnt aus 1 t Rohkohle 455 kg Öle, 210 kg Gas, hauptsächlich Methan, 5 kg Ammoniak (mehr als bei der trockenen Destillation!; vgl. Anm. S. 147). Die Öle sind teils Benzin, teils Diesel-, teils Schmieröle. Es wird auf diesem Gebiet viel gearbeitet, und wenn das wichtige Problem auch

noch nicht als ganz gelöst anzusehen ist, so ist man doch der Lösung schon nahegekommen.

Daß man außerdem bei der trockenen Destillation von Steinkohle Teer mit den wichtigen Treibmitteln Benzol, Naphthalin usw. gewinnt, ist schon mehrfach gesagt worden. Benzine haben eine höhere Verbrennungswärme (s. Tabelle a. S. 250) und verbrennen glatter als die aromatischen Stoffe, die ihres höheren C-Gehalts wegen eher zur Zersetzung und zum Rußen neigen. Dafür können wir sie in riesigen Mengen aus unseren Steinkohlen gewinnen; andererseits tritt die chemische Großindustrie als schwerer Konkurrent auf; denn die aromatischen Teerbestandteile sind die Ausgangsprodukte für unsere hochentwickelte Farb-, Arzneimittel- und Riechstoffindustrie (chemische Schwerindustrie).

Statistisches.

Die folgende Tabelle, die für 1923 und 1924 die Produktionsziffern angibt, zeigt, daß Nordamerika immer noch über $\frac{2}{3}$ der Weltproduktion liefert, dazu kommt, daß das pennsylvanische Petroleum

	Millionen Barrils	
	1923	1924
Nordamerika	732	714
Mexiko	150	140
Rußland	39	45
Persien	29	32
Niederländisch-Indien . .	20	21
Rumänien	11	13
Venezuela	4	9,5
Britisch-Indien	8	8
Peru	6	8
Polen (Galizien)	5,5	5,5
Englisch-Borneo	4	4,5
Trinidad	3	4
Argentinien	3,5	4
Japan	2	2
Ägypten	1	1
Columbien	0,4	0,5
Elsaß	0,4	0,45
Deutschland	0,3	0,35
Kanada	0,2	0,2
Tschechoslowakei	0,1	0,1
Summa	1019	1013

= etwa 170 Millionen Kubikmeter.

das an gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen reichste der Erde ist; das in der Produktionshöhe folgende mexikanische ist wesentlich komplizierter zusammengesetzt, meist dicker, tiefer gefärbt, reich an Stickstoff- und namentlich Schwefelverbindungen. (Ihm ähnelt das kalifornische, dessen Produktion größer ist als die des pennsylvanischen.)

Neuerdings holt Südamerika mächtig auf, auch die Produktion in Osteuropa hebt sich langsam wieder. Die deutsche Produktion (meist in der Heide) schlägt nicht zu Buch, während die elsässische (bei Pechelbronn im Unterelsaß) etwas größer ist.

Die Ergiebigkeit von Erdölquellen kann stark wechseln; die Nachhaltigkeit der Vorkommen, auch der reichen nordamerikanischen, ist sehr schwer abzuschätzen, da bei einer Flüssigkeit die Gefahr des Versickerns in Spalten groß ist. Jedenfalls leben wir bei der Kohle und dem Erdöl vom Kapital, ohne daß die Möglichkeit einer Neubildung vorhanden ist.

Nach der überragenden Stellung Nordamerikas (Standard Oil Company!) und in weitem Abstand Englands ist es althergebracht, die Volumenmengen des geförderten Petroleums nicht in metrischem Maße anzugeben, sondern nach Gallonen (à 4,54 Liter) oder Barrils (à 163,5 Liter). Die Länder sind in der statistischen Tabelle auf der vorigen Seite nach ihrer Produktion im Jahre 1924 angeordnet.

Wie stark die Weltproduktion gewachsen ist, lehrt folgende kleine Tabelle, die die Gesamtförderung in Millionen Tonnen und den prozentualen Anteil Nordamerikas angibt:

	Millionen Tonnen	Davon U. S. A. Proz.
1860	0,067	98
1870	0,70	98
1880	3,90	88
1890	9,82	61
1900	19,57	42
1910	43,51	63
1915	58,70	64
1920	98,90	63

Anhang: Alkohole.

Die ersten aliphatischen Alkohole, der Methylalkohol, CH_3OH , vor allem aber der Äthylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, dienen ebenfalls, wenn auch in weit geringerem Maße, als Treibmittel. Der Äthylalkohol entsteht bekanntlich durch Vergären von Zucker mittels Hefe. Kartoffeln, Gerste und andere stärkehaltige Pflanzenstoffe werden gemischt, verzuckert und vergoren; der entstehende Alkohol wird in großen Destillationskolonnen mit vielen übereinander angebrachten Siebböden mit etwas Wasserdampf abgetrieben, wobei ein konstant siedender Alkohol mit 4 Proz. Wasser übergeht. Wo billige Wasserkräfte vorhanden sind, stellt man jetzt, z. B. in der Schweiz, den Äthylalkohol synthetisch aus Acetylen her, durch Anlagerung von Wasserstoff und Wasser. Methylalkohol gewinnt die Badische Anilin- und Sodafabrik nach einem eleganten Hochdruckverfahren aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, so daß die

alte Gewinnungsmethode der trockenen Destillation von Holz („Holzgeist“) überholt ist. Indessen sind die Alkohole für den Techniker von weit geringerer Bedeutung wie die Kohlenwasserstoffe.

	Dichte	Kochpunkt	Spezifische Verbrennungs- wärme
Methylalkohol	0,792	65°	5330 cal
Äthylalkohol	0,789	78°	7110 „

Schmieröle.

Da Reibung Verwandlung von Energie in nicht nutzbar zu machende Wärme bedeutet, muß der Maschineningenieur die Reibung seiner bewegten Maschinenteile so klein wie möglich machen, er benutzt zu dem Zwecke Schmiermittel, die in weitaus den meisten Fällen Petroleumdestillate sind ¹⁾. Ein Schmieröl muß chemisch die Bedingungen erfüllen, daß es die Maschinenteile nicht angreift, d. h. nicht Säure entwickeln kann, und daß es bei der Betriebstemperatur keinen Dampfdruck hat und nicht entflammt und sich nicht oxydiert (verharzt). Physikalisch muß es eine gewisse Viskosität besitzen, so daß es von der sich drehenden Achse mitgenommen wird und nirgends Metall auf Metall reibt (trockene Reibung), es muß eine solche Oberflächenspannung besitzen, daß es auch kleine Spalten ausfüllen kann. Diese Bedingungen werden am besten von den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen erfüllt, die man als letzte Fraktionen unter stark vermindertem Druck aus manchen Erdölen herausdestilliert. Es sind meist gelb- und grünlich fluoreszierende Flüssigkeiten, Gemische hochmolekularer aliphatischer und aromatischer Verbindungen.

Als die besten Schmieröle gelten die Fabrikate aus pennsylvanischem Erdöl für Zylinderöle und aus Bakuerdöl für Lagerschmieröle. Die Zähigkeit muß möglichst bei der Betriebstemperatur bestimmt werden, und diese kann in sehr weiten Grenzen liegen; man denke an die Temperaturen, denen Lokomotivteile ausgesetzt sind, wo sie von der kalten Luft bestrichen werden, und an nicht exponierten Stellen. Die Viskosität mißt man meist mit dem Englerschen Apparat: ein elektrisch genau temperierbares Becken besitzt unten eine durch einen Stab verschließbare Öffnung von ganz bestimmter Form; man mißt die Zeit, die notwendig ist, damit bei der betreffenden Temperatur 200 ccm des Öls auslaufen; die Apparatur wird mit Wasser von 20° geeicht (Ausflußzeit etwa 50 bis 52 Sekunden). Alle Apparateile sind genau nach Norm hergestellt. Ist die Ausflußzeit für ein Öl n -mal so groß als für

¹⁾ Mitunter verwendet man Graphitemulsionen (Collag = kolloider Acheson-Graphit, Oildag oder Aquadag = in Öl oder Wasser dispergierter Acheson-Graphit).

Wasser, so hat das Öl n „Englergrade“. Stehen nicht 200 ccm zur Verfügung, so kann man unter Benutzung von bestimmten empirischen Umrechnungsfaktoren auch mit einem kleineren Volumen Öl arbeiten.

Der Flammpunkt wird in einem offenen Tiegel von bestimmter Form bestimmt, der langsam angeheizt wird; mit einer kleinen Lötrohrflamme wird geprobt, ob eine Entflammung des Dampfes eintritt. Es ist selbstverständlich, daß der Erstarrungs- oder Stockpunkt — namentlich bei Lokomotiven im Winter — nicht zu hoch liegen darf. Für alle Untersuchungen bestehen ganz bestimmte Normen, während die wissenschaftliche Durcharbeitung der in Betracht kommenden Verhältnisse wohl noch nicht in allen Punkten abgeschlossen ist. Auch für die Schmieröle sei auf die S. 251 genannten Bücher über das Petroleum hingewiesen.

Sachregister.

- Abkühlungskurven 173.
Abraumsalze 237.
Absolute Temperatur 36.
Absorption von Gasen 111.
Aceton 106.
Acetylen 5, 68, **105**, 248, 254.
Achat 135.
Achesongraphit 86.
Adsorption von Gasen 54, 86, 244.
Alaun 116, 223.
Alkalimetalle 211.
Alkalisalze 236.
Alkohole 254.
Allotropie 45, 111, 127, 179, 207.
Aluminium 92, 137, 141, 211, **216—225**.
— -bronze 222.
— -hydroxyd 136, 218, 223.
— -oxyd 130, 155, 218, 222, 229, 233.
— -sulfat 223.
— -verbindungen 222—225.
Aluminothermie 221.
Amalgam 200, 201.
Ameisensäure 250.
Amethyst 132.
Amidogruppe 67.
Ammoniak 30, 42, **52—57**, 68, 92, 147, 239.
—, Eismaschine 6.
—, Hochdrucksynthese **55**, 69.
Ammonium 54.
— -chlorid 54, 73, 239.
— -fluorid 138.
— -hydroxyd 54.
— -nitrat 60.
— -salze 53, 60.
— -sulfat 54.
Amphotere Stoffe 155, 206, 218.
Analyse 73.
—, mikroskopische 172, 173.
—, thermische 171, 172.
Anilin 250.
Anodenschlamm 188, 198.
Anthracen 147, 249, 250.
Anthrazit 87, 91.
- Antichlor 124.
Antimon 139.
Apatit 125, 137.
Äquivalenzgesetz 3.
Argon 25, 27, 36.
Arsen 137, **139**.
Arsenik 139.
Arsen-spiegel 139.
— -trioxyd 139.
— -trisulfid 243.
— -wasserstoff 139.
Asbest 135, 137, 235.
Assimilation 28, 94, 227.
Äthan 105, 248, 250.
Äthylalkohol 105, 250, 254.
Äthylen 105.
Äthylgruppe 250.
Atmungsvorgang 27.
Atome 11.
—, Größe 15.
Atomgewicht 16, **18**, 35, 39, 214.
— -Basis 17.
— -Definition 39.
— -Tabelle 18.
Atomtheorie **10**, 16.
—, moderne 193, 212—216.
Atomwärme 140.
Atoxyl 139.
Auerbrenner 108.
Austenit 180.
Autogenes Schneiden u. Schweißen 24, 40,
106.
Avogadro'sche Theorie 31, 54, 73.
- Bakterien** 33, 45, 50, 51, 55, 68, 114, 244.
Bariumchlorid 32.
Basen 26.
Baumégrade 119, 120.
Bauxit 136, 218.
Benzin 103, 247, 252.
Benzol 91, 247, 248, 250, 252.
Bergkristall 132.
Bessemer-Birne 144, **162**.

- Bessemer-Roheisen 156.
 — -Verfahren 144, 160, **162**.
 Beton 233.
 Bicarbonate 95, 226.
 Bildungswärme, Kohlenoxyd 98.
 —, Wasser 40, 99, 100.
 Biskuit 224.
 Bittersalz s. Magnesiumsulfat.
 Blausäure 67.
 Blei **189—195**.
 — -akkumulator 192, 194.
 — -chromat 192, 209.
 — -glanz 109.
 — -glätte 192.
 — -isotope 193.
 — -kammerverfahren 115, **116—119**.
 — -oxyd 192.
 — -papier 21, 22, 192.
 — -stein 191.
 — -sulfid 192.
 — -superoxyd 192.
 — -verbindungen 192.
 Bleichmittel 46, 77, 79, 139, 240.
 Blutkohle 86.
 Blutlaugensalz, gelbes 2, 67, 182.
 Bor 137, **138**.
 — -säure 138.
 Borax 138.
 Borazit 139.
 Boyle-Mariottesches Gesetz 36.
 Brauneisenerz 127, 128, **145**.
 Braunkohle 87, 93, 220.
 Braunstein s. Mangandioxyd.
 Brenner **106—109**.
 —, Bunsen- 107 (Abb.).
 Brennstoffe, CO-haltige 101—103.
 Brikettieren 91, 147.
 Britanniametall 207.
 Brom 70, **80**.
 Bronze 183, 188, 207.
 Brownsche Molekularbewegung 13.
 Bunsenbrenner 107 (Abb.).
 Butan 248.

 Cadmium 176, 205.
 — -gelb 205.
 — -sulfid 205.
 Calcium 211, **225—234**.
 — -carbid 66, 67, 68, 105, 106, 230.
 — -carbonat 145, 225 ff.
 — -chlorid 34.
 — -cyanamid 67, 230.
 — -fluorid 125.
 — -hydroxyd s. Kalk.
 — -oxyd 130.
 — -phosphate 129.

 Calcium-sulfat 109, 230.
 — -sulfid 154, 239.
 Carbonsäure 250.
 Carbonado 85.
 Carbonate 82, 95.
 Carnallit 241.
 Carnot-Clausiusches Prinzip 7.
 Cellulose 28, 87, 124.
 Chamäleon 211.
 Chilesalpeter 51, 61, 69, 81.
 Chlor 33, 70, 73, 74, **76—80**, 195.
 — -kalk 33, 79, 106.
 —, Sauerstoffverbindungen des —s 76
 —80.
 — -säure 79, 80.
 — -schwefel 112.
 — -silber 26, 32, 74, 75, 198.
 — -stickstoff 80.
 — -wasser 79.
 — -wasserstoff **72—74**.
 Chloride 26.
 Chloroform 38, 75.
 Christobalit 133.
 Chrom 209.
 — -eisenstein 165, 210.
 — -nickelstahl 84, 169, 209.
 — -säure 209.
 Cowperturm 153.
 Cracking-Prozeß 219.
 Cyan 66.
 — -verbindungen 67.
 Cyanamid 68, 230.
 Cyanide 67.
 Cyankali 67, 196, 200.

Dampfdruckbestimmung 38
 Dampfdruck 32, 48, 111.
 Davysche Sicherheitslampe 108 (Abb.).
 Deaconprozeß 78.
 Deckweiß 192.
 Dekalin 249.
 Dekan 250.
 Depolarisator 210.
 Desinfektionsmittel 33, 45, 46, 79, 81,
 119, 139, 203, 205, 210, 250.
 Destillation, fraktionierte 20, 195, 252.
 Dialyse 245.
 Diamant 81, **82—86**, 112, 131.
 Diffusion 7, 47, 61.
 Dinassteine 133, 165.
 Diskontinuität der Materie 12 f.
 Dispersion 242.
 Dispersoidchemie 242.
 Dissoziationstheorie **74—76**.
 Döbereinersches Feuerzeug 42.
 Dolomit 82, 163, 225.

- Dreihofen für Zement 232 (Abb.).
 Dulong-Petitsches Gesetz 140, 141.
 Duraluminium 221, 222.
 Duranametall 188.
 Dwight-Lloyd-Apparat 190 (Abb.).
- Edelmetalle 195—203.**
 Eisen 21, 43, **142—171**, 216.
 —, Bessemer- 156.
 — -beton 233.
 — -carbid 180.
 — -carbonat 82.
 — -erze **145—148**.
 —, Gießereiroh- 156.
 —, Guß- 158.
 —, Hämatitroh- 156.
 —, Mangan- 156.
 — -oxydoxydul 146.
 — -oxydul 130.
 — -portlandzement 155, 234.
 —, schmiedbares 160—171.
 — -spat 145, 211.
 —, Spiegel- 156.
 —, Thomas- 156.
 — -verbindungen 182.
 — -vitriol 182.
 Eiskristalle 20.
 Eisstein s. Kryolith.
 Elektroden 29.
 Elektrolyt 29.
 — -kupfer 187.
 Elektrolytische Zersetzung v. Wasser 29.
 — — v. Salzlösungen 79, 85, 187, 192,
 198, 200, 204, 240.
 Elektron 222, 225.
 Elektronen 212.
 Elektrosmose 244.
 Elektrostahl 167, 168.
 — -öfen 167, 168.
 Elemente, Aufbau 195, 212.
 —, Ordnungszahl 70, 214.
 —, vgl. auch periodisches System.
 Emaille 138, 139, 207.
 Emanation 15.
 Emulsion 242, 245.
 Endothermische Verbindung 41, 57.
 Energie, Ges. v. d. Erhaltung 1, 2—4, 40.
 Energieäquivalente 4.
 Energieformen 3.
 Englergrade 256.
 Erdalkalimetalle 211.
 Erde, Aufbau 131, 216.
 Erdgas s. Methan.
 Erdmetalle 211.
 Erstarrungsdiagramm 174, 176.
 Essigsäure 250.
- Estrichgips 230.
 Eutektikum 172, 179, 207.
 Exothermische Verbindung 42, 57.
 Explosion 27.
 Exsikkator 130.
- Farblack 223.**
 Feldspat 135, 223, 240.
 Ferrit 180.
 Ferromangan 156.
 Ferrosilicium 132, 156, 157.
 Fetthärtung 44.
 Feuerstein 134.
 Fixieren 124, 199.
 Flammen 106—109.
 Floridaerde 252.
 Flotation 245.
 Fluor 70, 137, 138, 213.
 Fluoreszenz 137.
 Fluorwasserstoff s. Flußsäure.
 Fluß-eisen 143.
 — -säure 137.
 — -spat 125, 137.
 — -stahl 143.
 Frischen 160.
 —, Herd- 160.
 Frischfeuer 143.
 Fullerde 252.
- Galmei 204.**
 Gangart 19, 245.
 Gärung 95, 254.
 Gasdichtebestimmung 37.
 Gase 30.
 Gas-gesetze 30, 36, 37, 47.
 — -kalorimeter 109.
 — -konstante 37.
 — -wasser 53.
 Gay-Lussac-Humboldtsches Ges. 36.
 — -Türme 116—119.
 Gefrierpunkt einer Flüssigkeit 49.
 Gefrierpunktserniedrigung 49, 75.
 —, molekulare 49.
 Gekoppelte Reaktionen 57.
 Gelbguß 183, 188.
 Gemenge 19, 20, 35.
 Gemisch 20.
 Generatorgas 101, 102.
 Gesteine, natürliche und komplexe 136.
 Gicht 147—149.
 — -gas 102, 152—154.
 — -staub 147, 153.
 Gießereiroh-eisen 156.
 Gips 33, 109, **230**.
 Giroföfen 168 (Abb.).

- Glas 136, 231.
 Gleichgewicht, chem. 8, 41, 61, 62, 78,
 79, 97, 151, 207.
 Glimmer 135, 223.
 Gloverturm 116—118.
 Gneis 134, 136.
 Gold 67, 199, 231, 243.
 Gramm-atom 16.
 — -kalorie 32.
 — -molekül 16, 35.
 Granat 135, 136.
 Granit 134, 136.
 Graphit 81, **82—86**, 112, 180, 255.
 —, Retorten- 83.
 Grubengas s. Methan.
 Grude 91.
 Grund-begriffe 17.
 — -gesetze 1—10.
 Guano 126.
 Gußeisen 158.

Haber-Bosch, Hochdrucksynthese des
 Ammoniaks **55**, 69.
 Hafnium 71.
 Halogene **70—81**.
 Hämatitroheisen 156.
 Hammerschlag 161.
 Harnstoff 69, 246.
 Hartblei 189, 191.
 Hartguß 159, 181.
 Hauptsatz, erster 2, zweiter 6.
 Heizgase 101, 102.
 Heizwert 89, 90, 250.
 Helium 15, 36, 39, 193.
 Henry-Daltonsches Gesetz 111.
 Herdfrischen 160.
 Heroultofen 168.
 Hesssches Gesetz 4, 98, 99.
 Hexadekan 250.
 Hexan 248, 250.
 Hochofen 98, **148—158**, 149 (Abb.).
 —, elektrischer 158.
 — -schlacke 154, 155.
 —, — Verwertung der 155.
 — -zement 155, 234.
 Höllenstein 198.
 Holz 87—93.
 — -geist 250, 255.
 — -kohle 27, 54, 86, 143, 160, 244.
 Hornblende 223.
 Hüttenkoks 147.
 Hydrazin 10.
 Hydrieren 44, 249, 252.
 Hydrogenium s. Wasserstoff.
 Hydrolyse 183, 223.
 Hydrossole 243.

Imprägnieren 138, 205, 223.
 Induktionsofen 168.
 Infusorienerde s. Kieselgur.
 Initialzündler 57.
 Inkohlung 87, 104.
 Invar 169.
 Ionen 212.
 Iridium 201.
 Isomere 249.
 Isotopentheorie 193.
 Isotopie 195.

Jod 45, 70, **80**, 241.
 — -kali 45, 81, 114.
 — -stärkepapier 45.
 Junkerssches Gaskalorimeter 109.

Kali, chlorsaures 25, 73, 79, 80, 83.
 — -salpeter 52.
 — -salze 236, **240**.
 Kalium 211, 236.
 — -chlorid 26, 72, 237.
 — -oxyd 130.
 — -permanganat 210.
 Kalk, Brennen 93, **223**.
 —, doppeltkohlensaurer 96, 226.
 —, gebrannter 34, 229.
 —, gelöschter 94, 228.
 —, hydraulischer 229.
 —, kohlensaurer 94, 95, 225, 226.
 —, phosphorsaurer 86, 125.
 — -sandstein 234.
 — -spat 226.
 — -stein s. kohlensaurer.
 — -stickstoff 67, 68, 69, 230.
 — -wasser 94.
 Kalomel 203.
 Kalorimetrische Bombe 83, 84 (Abb.)
 90, 98, 250.
 Kammerverfahren 115, **116—120**.
 Kaolin 136, 137, 223.
 Kapillarchemie 242.
 Karborund 132.
 Katalysatoren 26, 41, 42, 44, 46, 55, 78,
 104, 120, 201, 243, 252.
 —, Wirkung 42, 243.
 Katzungold s. Schwefelkies.
 Keramik 223—225.
 Kesselstein 96, 226.
 Kieselfluorwasserstoffsäure 138.
 — -gur 134.
 — -säure 130, **132—134**.
 — -sinter 134.
 Kippischer Apparat 43 (Abb.), 95.
 Klinker 232.
 Knallgas 39, 56, 62.

- Knallgasgebläse 40.
 Knochenkohle 86.
 Kobalt 207.
 — -salze 209.
 Kochsalz s. Natriumchlorid.
 Königswasser 80, 196.
 Kohle, aktive 86, 244.
 —, amorphe 86.
 —, Wirtschaftliches 91.
 Kohlen-oxyd 5, 83, 93, **97—103**, 208.
 — —, Bildungswärme 98.
 — — -haltige Brennstoffe 101.
 — -säure 5, 27, 37, 82, 83, **93—96**, 226.
 — -stoff **81—109**, elementarer 82—86.
 — -wasserstoffe 103, 248.
 — —, aliphatische, aromatische, hydro-
 aromatische 248, 249, 250.
 Kokes 91, 147.
 Kokillen 163.
 Kolloidchemie **241—245**.
 Kolloide Lösungen 243.
 Komplexsalz 182, 190.
 Konstantan 202, 208.
 Konstitution 246.
 Kontaktverfahren 42, 115, 116, 120, 121.
 Konversionssalpeter 52, 239.
 Konverter 162 (Abb.), 163.
 Konzentrationsstein 186.
 Koprolith 128.
 Korund 222.
 Kraftgas 102.
 Kreide s. kohlensaurer Kalk.
 Kryolith 137, 140, 217.
 Kryoskopie 47, 50, 74.
 Kupfer 24, 34, **183—188**, 221.
 — -chlorid 77, 78.
 — -erze 185.
 — -kies 109, 185.
 — -legierungen 188.
 — -oxyd 24, 34.
 — -oxydul 187.
 — -pulver 24.
 — -salze 188.
 — -schiefer 185.
 — -stein 186.
 — -sulfat 188.
 — -sulfid 185, 186.
 — -vitriol 188.
 Kuppelöfen 158.
 Lackmus-farbstoff 23, 26
 — -papier 43, 53.
 Lagermetall 207.
 Laugen 43.
 Lautal 221.
 Le Chatelier-Braunsches Prinzip d.
 kl. Zwanges 8, 55, 64, 98, 121, 227.
 Lecithin 125.
 Lehm 136, 223.
 Leichtmetalle **211—216**.
 Leichtöl 147.
 Leitvermögen von Lösungen 75, 237.
 Leuchtöl s. Petroleum.
 Lignin 114.
 Lignit 87, 91.
 Ligroin 103, 252.
 Linde-Verfahren 24.
 Lithopone 205.
 Lösung 20.
 Lösungsmittel 20.
 Luft **22—28**.
 —, flüssige 24.
 —, Zusammensetzung 24.
 —, mittl. Molekulargewicht 35, 36.
 — -gas s. Generatorgas.
 — -mörtel 233.
 Luppen 162.
 Magnalium 222, 235.
 Magnesia usta 26.
 Magnesit 234.
 Magnesium 211, **234, 235**.
 — -carbonat 82, 163, 234.
 — -chlorid 72, 235.
 — -oxyd 26, 130, 234, 235.
 —, phosphorsaures 125.
 — -sulfat 234.
 Magneteisenerz 145.
 Magnetit 145, 161.
 Malachit 185.
 Mangan 145, 157, **210**.
 — -carbonat 145.
 — -dioxyd 26, 77, 210.
 — -eisen 156.
 Marmor s. kohlensaurer Kalk.
 Martensit 180.
 Maßanalyse 211.
 Masse, Ges. v. d. Erhaltung 1, 2.
 Masseln 175.
 Massenwirkungs-gesetz 63, 97, 100, 121.
 Masurium 215.
 Masut 252.
 Meerschäum 235.
 Meerwasser 33, 72, 236.
 Mennige 192.
 Mergel 136, 223.
 Mercuri-chlorid 203.
 — -verbindungen 202.
 Merkuro-chlorid 203.
 — -verbindungen 202.
 Messing 183, 188.
 Metall 19.
 Metalle, Chemie **140—241**.

- Metalle, Edelkeit** 141.
 —, Leicht- 18, **211—216**.
 —, Nicht- 18, **22—139**.
 —, Schwer- 18.
 —, Vorkommen 142.
Metallographie **171—183**.
Methan 87, 103, 104, 248.
Methyl-alkohol 250, 254.
 — -gruppe 250.
Milchglas 231.
Mineralien 136.
Minette 128, 146, 164, 169.
Mischbarkeit, begrenzte 177, 178.
Mischer 157.
Mischgas 102.
Mischkristalle 175—178.
Mittelöl 147.
Mohrsches Salz 132.
Mol 16, 35.
Molekel 11, 16, 30.
Molekular-bestimmung 35, 37, 50.
 — -bewegung, Brownsche 13.
 — -gewicht 35, 39, 73, 93.
 — -wärme 99, 100.
Möller 146, 147.
Molybdän 209.
Mörtel 228.
Muntzmetall 188.
Musivgold 207.
- Naphthalin** 147, 249.
Naphthene 250.
Natrium 42, 211, **236—240**.
 — -amid 67.
 — -bisulfat 59.
 — -bisulfit 113.
 — -borat s. Borax.
 — -carbonat 95, 239.
 — -chlorid 38, 72, 236, 237.
 — -cyanamid 67, 68.
 —, doppeltkohlen-saures 95, 96, 239.
 — -hydroxyd 43, 229.
 — -hypochlorit 79, 240.
 — -jodat 81.
 — -nitrat 59, 240.
 — -oxyd 130.
 — -salze 236, **238—241**.
 — -sulfit 113.
 — -thiosulfat 124, 199.
 — -zeolith 216.
Natron-lauge 43, 79, 229.
 — -salpeter 51, 52.
 — -wasserglas 136, 243.
Neusilber 208.
Neutrall-eisen 132.
Nichtmetalle **22—139**.
- Nichrom** 208.
Nickel 207.
 — -salze 209.
 — -tetracarbonyl 208.
Nickelin 208.
Nitrogenium s. Stickstoff.
Nitrosylchlorid 10, 80.
Nitrose 118, 119.
Norgesal-peter 66.
Nucleine 125.
- Oktahydronaphthalin** 249.
Ok-tan 250.
Öle 252.
Olefine 248.
Opal 133, 134.
Optische Aktivität 246.
Ordnungszahl 194, 214.
Organische Chemie 82, 241, **245—256**.
Organogene 125.
Orsatscher Apparat 98.
Osmium 210.
Osmose 47.
Osmotischer Druck 47.
 — — und Dampfdruck 48.
Oxydation 34.
Oxydationsmittel 45, 59, 61, 77, 79, 83, 114, 209, 210.
Oxyde 23, s. auch unter — oxyd.
Oxygenium s. Sauerstoff.
Oxylquit 22.
Ozon 33, 44, 82, 137.
- Palladium** 34, 42, 201.
 — -schwarz 42.
Paraffine 103, 248, 250.
Paraffinkohlenwasserstoffe 103, 248.
Patina 188.
Pentan 248, 250.
Perborat 139.
Periodisches System der Elemente 70, 93, 113, 214, 215.
Perlit 180.
Permutit 96, 227.
Perpetuum mobile 2, 5, 6, 48.
Petroleum 104, **247, 251—254**.
Petrolkoks 85, 219, 252.
Phenole 250.
Phenolphthalein 95.
Phenylgruppe 250.
Phonolith 129.
Phosgen 103.
Phosphate 126, 129.
Phosphor 22, **125—130**.
 — -bronze 188.
 —, gelber 24, 127.

- Phosphor-pentachlorid 130.
 — -pentoxyd 34, 129, 130.
 —, roter 127.
 — -trichlorid 130.
 — -wasserstoff 106, 130.
 Phosphorit s. Phosphate.
 Photographie 124, 199.
 Platin 42, 200.
 — -mohr 42, 139, 243.
 — -schwarz 42.
 Polymerisation 61, 122, 138.
 Portlandzement 232, 233.
 Porzellan 224.
 Pottasche 95, 241.
 Preußischblau 67, 183.
 Prinzip d. kleinst. Zwanges 8.
 Propan 248, 250.
 Proportionen Ges. d. Konstanz 1, 9.
 —, Gesetz der multiplen 1, 9.
 Pseudolösungen 242.
 Puddelofen 161 (Abb.).
 Puddelverfahren 143, **161**.
 Purple ore 146.
 Pyrit s. Schwefelkies.
- Quarz** 132.
 — -glas 120, 133.
 — -gut 133.
Quarzit 133.
 Quecksilber 38, 195, 196, 202.
 — -lampe 44.
 — -oxyd 25, 202.
 — -verbindungen 203.
- Radierung** 58, 184.
 Radikal 54, 66, 67.
 Radioaktivität 14, 15, 194.
 Radium 14, 15.
 — -emanation 15.
 Raseneisenerz 128, 146.
 Rauchtopyas 132.
 Reaktionen, chemische 21.
 Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur 41, 65.
 Reduktion 34.
 Reduktionsmittel 93, 114, 211, 235, 237.
 Regenerativfeuerung 165.
 Retortengraphit 85.
 Rhenaniaphosphat 129, 130.
 Rhenium 215.
 Rhodium 201.
 Ringofen zum Kalkbrennen 228 (Abb.).
 Roheisen 143, **155—159**.
 —, graues 156.
 —, weißes 156.
 Romanzement 233.
- Romankalk** 233.
 Röntgenspektrographie 14, 71, 83, 212.
 Rösten 114, 115, 147, 186.
 Röstöfen 115.
 Roteisenerz 145.
 Rotgiltigerz 197.
 Rotguß 183, 188.
 Rubin 223.
 — -glas 231, 243.
- Salmiak** 53, 73, 239.
 — -geist 53.
 Salpeter 51, 52.
 Salpetersäure 51, **57—60**, 80.
 Salpetrige Säure 60, 61.
 Salvarsan 139.
 Salzsäure 72.
 Saphir 223.
 Sättigungsdruck 8, 32, 111.
 Sauerstoff **22—28**, 29, 30, 34.
 Säureanhydrid 94.
 Säuren 23, 26, 43.
 —, Stärke der 130.
 Schaumslacke 155.
 Scheidewasser s. Salpetersäure.
 Schlackenwolle 155.
 Schlackenzement 234.
 Schlempe 66.
 Schmelzdiagramm 174, 176.
 Schmelzflußelektrolyse 219, 235.
 Schmelzpunkt 8, 20, 141.
 Schmieröle **255**.
 Schmirgel 222.
 Schnellot 201.
 Schrott 164.
 Schutzkolloide 244.
 Schwarz-kupfer 187.
 — -pulver 52, 110.
 Schwefel **109—124**.
 — -blumen 21, 80, 112.
 — -chlorür 124.
 — -dioxyd 104, **113—115**, 190.
 — -eisen 21, 22.
 — -kies 21, 88, 109, 146.
 — -kohlenstoff 21, 112, 124.
 — -milch 110.
 — -quellen 123.
 — -wasserstoff 22, **122**.
 Schwefelsäure 34, 109, **115—122**.
 —, englische 116.
 —, rauchende 115, 116.
 Schweflige Säure 113.
 Schweißisen 143.
 Schweröl 147.
 Schwerspat 109.
 Segerkegel 224.

- Seife 240, 245.
 Selen 125.
 Serpentin 135.
 Siderit s. Eisenspat.
 Siedepunkt einer Flüssigkeit 48, 72.
 — reiner Stoffe 20.
 Siedepunktserhöhung 49.
 Siemens-Martin-Ofen 165 (Abb.).
 — — -Verfahren 144, 164.
 Si-Guß 120, 132.
 Silber 38, 42, 185, **197—199**, 244.
 — -amalgam 203.
 — -blick 192.
 — -chlorid 26, 32, 74, 198.
 — -haloide 198.
 —, salpetersaures 25, 32, 74, 198.
 — -salze **203**.
 Silicium **180—187**.
 — -chlorid 138.
 Silicospiegel 156.
 Silikasteine 133.
 Silikate 130, **134—137**, 223, 235.
 Silumin 222.
 Silundum 132.
 Smalte 208.
 Soda 95, 239.
 Solventnaphtha 252
 Sorelzement 235.
 Spannungsgesetz 141, 187.
 Speckstein 137, 235.
 Spezifisches Gewicht 59, 141.
 Spezifische Wärme 32, 100, 141.
 Spiegeleisen 156.
 Sprengstoff 27, 60, 79.
 Spurstein 186.
 Stabilität 110—112.
 Stahl 180, 181.
 Stahlformguß 159.
 Stalaktiten 96.
 Stärke 28, 45.
 Stassano-Ofen 168.
 Statistisches, Stickstoff 69.
 —, Eisen 169.
 —, Kohle 92.
 —, Petroleum 253.
 Stein-gut 136, 225.
 — -holz 235.
 — -kohle 87, 93.
 — — -n-teer 53, 82, 90, 248, 253.
 — —, Wirtschaftliches 91.
 — — und Braunkohle, Unterschied
 zwischen 90.
 — -salz 237.
 — -zeug 224.
 Stellit 209.
 Stereochemie 12, 246.
 Stickoxyde 9, 57, **60—66**.
 —, Bildung aus Ammoniak 57.
 —, Entstehung aus den Elementen 62.
 —, technische Herstellung 64—66.
 Stickstoff **22—28**, 36.
 — und seine Verbindungen **50—69**.
 — -bindung 65, 69.
 — — nach Birkeland-Eyde 65, 69.
 — — — Haber-Bosch 55, 69.
 — — — Kalkstickstoffverfahren 67—69,
 230.
 — — — Pauling 66.
 — — — Schönherr 65.
 — -wasserstoffsäure 57, 82, 246.
 Stoff 19.
 Stromdichte 60.
 Sublimat 203.
 Sulfate 109.
 Sulfide 109.
 Sumpfgas s. Methan.
 Superphosphat **128—130**.
 Suspension 242.
 Sylvinit 237.
 Synthese 73.
 Talk 137, 235.
 Tantal 210.
 Tantiron s. Neutrалеisen.
 Tellur 124.
 Temperkohle 181.
 Tempern 159.
 Tetrahydronaphthalin 249.
 Tetralin 249.
 Thermische Analyse 171.
 Thermochemie des Kohlenoxyds 99.
 Thermoelement 171, 201.
 Thiochwefelsäure 124.
 Thiosulfat 124, 199.
 Thomas-eisen 146, 156.
 — -mehl 128, 164.
 — -verfahren 144, 160, **163**.
 Thorium 14, 194.
 Tieftemperaturteer 103.
 Tiegelverfahren 83, 144, 167.
 Titan 46, 71.
 Titrationsanalyse 211.
 Tombak 188.
 Ton 136, 223.
 — -eisenstein 145.
 Tonerde 218.
 —, essigsäure 223.
 Torf 87.
 Treibherd 91.
 Treibmittel 247.
 Tridymit 133.
 Tyndallscher Lichtkegel 243.

- Übermangansäure 210.
 Ultramarin 225.
 Unterchlorige Säure 79.
 Uran 14, 194, 209, 210
 Urteer s. Tieftemperaturteer.

Vanadin 210.
 Vaseline 103, 252.
 Verbindungen, chemische 21.
 Verbindungsgewichte 11.
 —, Gesetz 1, **10**.
 Verbrennung 23.
 Verbrennungswärme 40, 89, 99, 100, 250.
 —, Berechnung 251.
 Verdampfungswärme 32.
 Verwandelbarkeit von Wärme in Arbeit 1, 6.
 Verkokung 147.
 Viskose 124.
 Vitreosil s. Quarzgut.
 Vitriole 116, 182.
 Vitriolöl 116.
 —, Nordhäuser 116.
 Volviclava 120.
 Vulkanisieren 124.

Walzensinter 161.
 Wärme in Arbeit, Gesetz 1, **6**.
 Wärmesummen, Gesetz von der Konstanz **4—6**.
Wasser **28—50**
 —, Bildungswärme 40, 100.
 —, Formel 33—35.
 — -gas 100—102.
 — -glas 136, 243.
 —, hartes 96.
 — -kalk 233.
 —, phys. Eigenschaften 31.
 —, Reinigung 33.

Wasser, Zusammensetzung 33—35.
 — -stoff 22, 29, 30, 34, **42—44**.
 — —, Darstellung 101.
 — — -superoxyd 45, 47, 50, 137.
 Weichblei 191.
 Weinstein 240.
 Weißblech 206.
 Weißmetall 207.
 Werkblei 189, 191.
 Wertigkeit 59, 70.
 Winderhitzer s. Cowperturm.
 Wolfram 209.

Xylolith 235.

Zechsteinmeer 72, 81, 237.
 Zement 136, 231—234.
 Zementit 180.
 Zement-kalk 233.
 — -kupfer 187.
 — -silber 187.
 Zeolith 221.
 Zersetzung von Wasser 29.
 Ziegel 136,
 Zink 4, 43, **204**.
 — -blende 109, 204
 — -carbonat 204.
 — -chlorid 205.
 — -oxyd 205.
 — -sulfat 4.
 — -sulfid 15.
 — -verbindungen 205.
 — -weiß 205.
Zinn **205—207**.
 — -pest 207.
 — -stein 205.
 Zinnober 203.
 Zucker 27, 28, 254.