©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Über die allotropen Modifikationen der Elemente.

Von

Prof. Dr. M. Bamberger.

Vortrag, gehalten den 29. Januar 1908.

(Mit Experimenten.)

Mit 13 Abbildungen im Texte.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Martinus van Marum war der erste, der sich im Jahre 1785 mit der Untersuchung der Veränderungen befaßte, welche die atmosphärische Luft und auch der reine Sauerstoff beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch dieselben erleiden.[1]) Cruikshank machte 1801 auf den eigentümlichen Geruch aufmerksam, der bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers auftritt, der, wie jetzt bekannt ist, vom Ozon herrührt. Schönbein teilte 1839 und 1840 die Resultate seiner Untersuchungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und bei dem Ausströmen von Reibungselektrizität in atmosphärische Luft auftretenden eigentümlichen phosphorartigen Geruch mit. Den bei Blitzschlägen wahrgenommenen Geruch, der meist als „schwefelartig" bezeichnet wurde, führt Schönbein auch auf die neue Substanz zurück, welcher er wegen ihrer hervorstechend riechenden Eigenschaft den Namen Ozon[2]) (von ὄζειν riechen) beilegt.

---

[1]) C. Engler, Historisch-kritische Studien über das Ozon. Leopoldina, 15. Heft (1879), 124.

[2]) Christian Friederich Schönbein, Über die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege; erschienen 1844 in Basel, Schweighausersche Buchhandlung.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Experiment: Es werden zwischen den Poldrähten eines sehr starken Induktionsapparates kräftige elektrische Funken erzeugt. Das gebildete Ozon wird einerseits durch den auftretenden Geruch, anderseits durch die Bläuung des in die Nähe der Entladungen gebrachten Jodkaliumstärkekleisterpapiers nachgewiesen.

In bequemer Weise kann Ozon erhalten werden, wenn die sogenannten stillen elektrischen Entladungen eines Induktionsstromes durch Sauerstoff oder Luft gehen. Allen diesem Zwecke dienenden Apparaten, welche den Namen Ozonisatoren führen, liegt das gemeinsame Prinzip zugrunde, daß der zu ozonisierende Sauerstoff zwischen zwei ineinandergeschachtelten Glasröhrchen, Fig. 1, welche an den Stellen *b b* mit leitenden Belegungen [1]) von Stanniol oder Silber versehen sind, durchgeht. Werden die Poldrähte *p p* mit einem kräftigen Induktorium verbunden, so bilden sich zwischen den beiden Metallbelegungen die vorhin erwähnten dunklen elektrischen Entladungen und es wird der Sauerstoff in einem geringen Betrage (ca. 6 $^0/_0$) in Ozon umgewandelt. Das ausströmende Gas besitzt im Gegensatz zu reinem Sauerstoff einen starken, die Schleimhäute reizenden und Husten

---

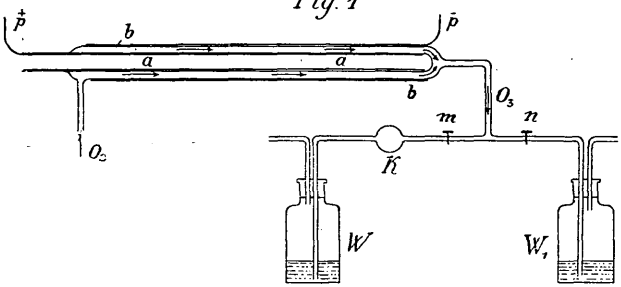
[1]) An Stelle der Belege aus Metall können auch, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, den elektrischen Strom leitende Flüssigkeiten verwendet werden. Der Ozonisator ist außen von verdünnter Schwefelsäure umgeben und auch der Raum *B* ist mit derselben Flüssigkeit gefüllt. Die dunklen elektrischen Entladungen bilden sich nun zwischen diesen Flüssigkeitsschichten.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

erregenden Geruch und hat die Eigenschaft, eine Lösung von Jodkaliumstärkekleister zu bläuen. Ein auf ca. 150° erhitztes blankes Silberblech, in den Gang des Gasstromes gebracht, wird geschwärzt, ein Quecksilbertropfen verliert seine Beweglichkeit. [1]) Alle diese neu erworbenen Eigenschaften des Ozons gehen verloren, wenn dasselbe durch eine erhitzte Röhre geleitet wird.

Experiment: Das im Ozonisator Fig. 1 erzeugte Gas wird durch die in der Waschflasche W_1 befindliche Jod-

Fig. 1



kaliumstärkekleisterlösung geleitet, worauf Bläuung derselben eintritt. Wird hierauf Hahn *n* geschlossen, Hahn *m* geöffnet, so passiert das Gas die inzwischen stark erhitzte Glaskugel *K* und tritt in die mit dem früher erwähnten Reagens gefüllte Waschflasche *W*. Die Bläuung tritt erst ein, wenn sich die Kugelröhre *K* wieder abgekühlt hat.

[1]) Manchot und W. Kampschulte, Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber und Quecksilber. Berliner Berichte 40 (1907), p. 2891.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Leitet man ozonhaltigen Sauerstoff (Fig. 2) in eine weite, unten geschlossene Röhre *E*, die durch flüssige Luft, die sich in einem Dewar'schen Gefäße *D* befindet, abgekühlt ist, so wird nach einigen Minuten eine dunkelblaue Flüssigkeit erhalten, die eine Auflösung von flüssigem Ozon in flüssigen Sauerstoff darstellt. Da ersteres bei —120°, der flüssige Sauerstoff aber bei —182° siedet, so wird sich bei der Verdampfung der Ozonlösung zuerst der Sauerstoff verflüchtigen und es hinterbleibt das flüssige schwarzblau gefärbte Ozon, das sehr rasch verdunstet, unter Verbreitung eines an Schwefeldioxyd erinnernden Geruches.[1]) Der reine Ozondampf, der eine tief indigoblaue Farbe besitzt, ist außerordentlich reaktionsfähig und im höchsten Grade explosiv.

Experiment: Die im Apparate Fig. 2 gewonnene Auflösung von flüssigem Ozon wird auf einen schwach erwärmten Teller gegossen, auf dem sie rasch rotiert. Nach dem Verdampfen des Sauerstoffes wird in das flüssige Ozon ein mit etwas Terpentinöl befeuchteter Holzstab getaucht, worauf sich derselbe sofort entzündet. Es sei bemerkt, daß die Reaktion manchesmal so energisch vor sich geht, daß eine heftige Detonation eintritt.

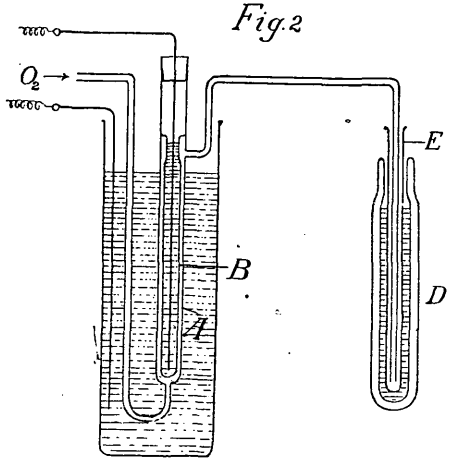
Flüssiges Ozon geht unter Wärmeentwicklung in gewöhnlichen Sauerstoff über. Die entstandene Wärme ist in dem Ozon aufgespeichert gewesen, zwar nicht als

---

[1]) H. Erdmann, Einige neue Vorlesungsversuche. Berliner Berichte 37 (1904), 471.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Wärme, sondern in einer anderen Energieform, als chemische Energie. Das Ozon stellt eine endotherme Verbindung dar, d. h. es ist zur Bildung derselben Zufuhr von Wärme nötig und diese wird bei der Zerlegung wieder frei. Letztere Erscheinung zusammengehalten damit, daß Wärme, Elektrizität, Licht Energieformen sind, welche



sich ineinander umwandeln lassen, zeigt uns, daß das Ozon einen größeren Energieinhalt besitzt als der gewöhnliche Sauerstoff. Diesen verdankt es den dunklen elektrischen Entladungen, welche bei seiner Darstellung Verwendung fanden. Die zugeführte elektrische Energie wurde teilweise in chemische Energie transformiert, welche beim Übergang in gewöhnlichen Sauerstoff als

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

thermische Energie (Wärme) frei wird. Diese Verhältnisse lassen sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$\text{Sauerstoff} + \text{Energie} = \text{Ozon}$$

wobei nicht gesagt werden soll, daß der gewöhnliche Sauerstoff keinen Energieinhalt hat, sondern nur, daß Ozon mehr Energie besitzt als dieser.

Elemente, welche infolge verschiedenen Energieinhaltes verschiedenes chemisches und physikalisches Verhalten zeigen, werden allotrop genannt. Diese Bezeichnung wurde von Berzelius 1841 in die Wissenschaft eingeführt.

Sauerstoff und Ozon sind allotrope Modifikationen desselben Elementes. Die Ursache der hier vorliegenden Allotropie liegt in einer verschiedenen Anzahl von Atomen im Molekül. Das Molekül Sauerstoff (O_2) besteht aus zwei, das des Ozons (O_3) aus drei Atomen.

Die Gleichung

$$\begin{array}{ccc} 3\ O_2 & \rightleftarrows & 2\ O_3 \\ 3\ \text{Vol} & & 2\ \text{Vol} \end{array}$$

ist eine umkehrbare und lehrt uns einerseits, daß Sauerstoff und Ozon ineinander umwandelbar sind, anderseits, daß bei der Bildung des Ozons aus Sauerstoff eine Volumsveränderung eintritt.

Gewöhnlicher Sauerstoff (O_2) stellt die stabile Form des Sauerstoffes dar, während Ozon (O_3) die labile Form bildet, welche stets bestrebt ist, in die stabile überzugehen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt stark mit Temperaturerhöhung zu.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

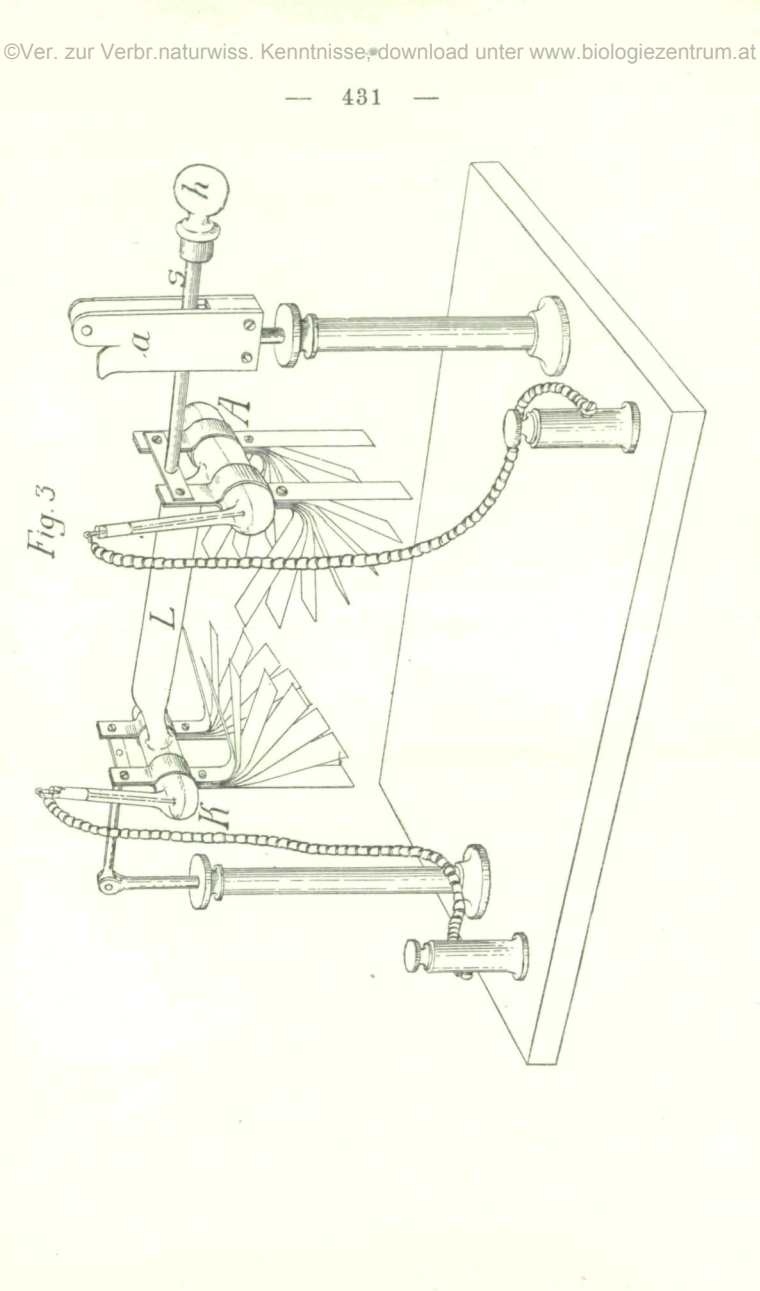


Fig. 3

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Nach der Art der Zufuhr der Energie zum gewöhnlichen Sauerstoff kann man die Bildungsweisen des Ozons in zwei Klassen einteilen.[1]) Die erste Klasse umfaßt die physikalischen, die zweite die chemischen Methoden.

I. Physikalische Methoden.

1. Ozonbildung durch die dunkle elektrische Entladung.
2. „ „ „ Wärme.
3. „ „ ultraviolettes Licht.

II. Chemische Methoden.

1. Ozonbildung durch langsame Oxydation des Phosphors.
2. „ „ Elektrolyse einiger Säuren und ihrer Salze.
3. „ „ Einwirkung von Fluor auf Wasser.
4. „ „ Oxydationsmittel, welche aus Säuren ozonischen Sauerstoff entwickeln.

Die Ozonbildung durch die stillen elektrischen Entladungen wurde bereits besprochen. Auf diesem Wege erhält man unter den günstigsten Bedingungen Ozon bis zu 14 $^0/_0$ des angewandten Sauerstoffes.

Um die Entstehung des Ozons bei hohen Temperaturen, z. B. bei 2000^0 nachzuweisen, ist es nötig, den Sauerstoff rasch abzukühlen, etwa durch flüssige Luft,

---

[1]) L. Gräfenberg, Beiträge zur Kenntnis des Ozons. Zeitschrift für anorganische Chemie 36 (1903), 355.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

da er bei 1000° noch eine derart große Zersetzungsgeschwindigkeit besitzt, daß seine Konzentration innerhalb 0·0007 Sekunden von 1 % auf 0·001 % sinkt. Durch den erwähnten Temperatursturz, den man auch mit dem Namen „Einfrieren oder Konservierung der Reaktion" bezeichnet, ist es möglich, das Ozon nachzuweisen.

Derartige Bedingungen sind vorhanden, wenn die Verbrennung von Wasserstoff innerhalb flüssiger Luft vor sich geht. Innerhalb der Flamme ist dann die Temperatur von 2000° und um die Flamme herum eine solche von ca. 200° unter 0°. Das in der Flamme entstehende Ozon wird am äußeren Flammensaum sehr rasch auf —200° abgekühlt und von der flüssigen Luft aufgelöst.[1])

Lenard[2]) hat zuerst beobachtet, daß ultraviolettes Licht[3]) Sauerstoff zu ozonisieren imstande ist. Die Temperatur des Gases darf dabei nicht zu hoch steigen, da die Reaktion $3\ O_2 \rightleftarrows 2\ O_3$ infolge von Wärmezufuhr von rechts nach links schneller verläuft, als die von links nach rechts vonstatten geht.

---

[1]) F. Fischer, Cöthener Chemiker-Zeitung 30 (1906), 1293; Zeitschrift für angewandte Chemie 19 (1906), 759.

[2]) F. Fischer und F. Braehmer, Bildung von Ozon durch ultraviolettes Licht. Berliner Berichte 38 (1905), 2633.

[3]) Strahlen, die noch geringere, beziehungsweise größere Brechbarkeit haben als die roten und violetten, heißen ultrarote, beziehungsweise ultraviolette Strahlen. Die kräftigsten Wärmewirkungen haben die ultraroten, die kräftigsten Lichtwirkungen die gelben, die kräftigsten chemischen Wirkungen die ultravioletten Strahlen.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Experiment: Fig. 3 stellt eine Quarzglas-Quecksilberlampe nach Heraeus[1]) vor. Man unterscheidet das Leuchtrohr *L*, das Anodengefäß *A*, das Kathodengefäß *K*. Beide letztgenannten Gefäße sind mit Quecksilber gefüllt. Die Stromzuführung geschieht durch die in schräger Richtung am linken und rechten Ende aufwärtsführenden Rohransätze hindurch. Die Elektrodengefäße sind mit metallischen Kühlkörpern umgeben. Die Lampe ist auf einem Gestell befestigt, auf welchem sie mit dem Handgriff *h* höher und tiefer gekippt werden kann. Die Zündung der Lampe erfolgt in der Weise, daß man die Seite des positiven Poles so weit hebt, bis ein zusammenhängender Quecksilberfaden vom positiven zum negativen Pole fließt. Beim Zerreißen dieses Fadens entsteht ein Lichtbogen, und da das Leuchtrohr aus Quarz besteht, gehen die von dem Lichtbogen ausgesendeten ultravioletten Strahlen durch diesen hindurch und wirken stark ozonisierend auf die atmosphärische Luft.

Man hat den Gedanken ausgesprochen, daß das ultraviolette Licht der Sonne in der oberen Atmosphäre Ozon bildet, das herabsinkt und die Verunreinigungen in der Nähe der Erde oxydiert (Ch. Baskerville).

Übergießt man Stangen von weißem Phosphor in einem größeren Gefäße mit wenig Wasser, so zeigt sich die in demselben befindliche Luft als ozonhaltig. Die zur Erzeugung des Ozons nötige Energie bildet sich bei der langsamen Oxydation des Phosphors.

---

[1]) Fig. 3 wurde der Originalbeschreibung der Lampe von Heraeus entnommen.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Von den chemischen Methoden der Ozondarstellung findet ausschließlich die Elektrolyse der Schwefelsäure praktische Anwendung. Unter den günstigsten Bedingungen wird ein Ozon-Sauerstoffgemisch bis zu 9 % Ozon erhalten.

Eine Methode verdient noch besonders hervorgehoben zu werden, obwohl sie wegen ihrer Kostspieligkeit und der technischen Schwierigkeit der Ausführung bis jetzt eine praktische Anwendung nicht gefunden hat.

Es ist bekannt, daß Moissan 1886 das Element Fluor durch Elektrolyse wasserfreier Flußsäure, welche mit Fluorkalium leitend gemacht wurde, isoliert hat. Fluor zersetzt Wasser unter Entwicklung von Sauerstoff, der sehr stark ozonisiert ist.

$$H_2O + F_2 = 2HF + O$$

Wasser + Fluor = Flußsäure + Sauerstoff.

Moissan verfolgte diese Reaktion quantitativ und konstatierte, daß bei 8° ein Ozon-Sauerstoffgemisch von mehr als 21 Gewichtsprozenten Ozon entsteht. Eine derartig hohe Ozonkonzentration konnte auf keinem anderen direkten Wege erreicht werden; Ladenburg gelang es übrigens, durch fraktionierte Destillation fast reines Ozon zu gewinnen.

Durch die Einwirkung von kräftigen Oxydationsmitteln auf Säuren läßt sich ebenfalls ozonreicher Sauerstoff gewinnen.

Experiment: Auf eine kleine Quantität gepulverten Kaliumpermanganat (übermangansaures Kali $KMnO_4$)

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

wird konzentrierte Schwefelsäure gegossen. Es entwickelt sich ein stark ozonhaltiges Gas, das imstande ist, brennbare Substanzen, wie z. B. Leuchtgas, das einer Glasröhre entströmt, zu entzünden.

Aus diesem Versuche mag entnommen werden, daß Ozon stark oxydierende Eigenschaften hat, es stellt eines der kräftigsten Oxydationsmittel dar, das wir kennen.

Der gewöhnliche Sauerstoff verbindet sich meist erst bei hohen Temperaturen mit anderen Körpern, das Ozon wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei bloßer Berührung energisch oxydierend und führt die meisten Stoffe in die höchsten Oxydationsstufen über. So wird z. B. Silber in Silbersuperoxyd übergeführt.

Bei dem Versuche Fig. 1 oder 2 dürfte man nicht Kautschukschläuche zur Verbindung der Glasröhren verwenden, es würden erstere sofort zerstört werden.

Die Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumstärkekleisterlösung beruht ebenfalls auf einer oxydierenden Wirkung desselben.

$$2\,KJ + H_2O + O_3 =$$
Kaliumjodid + Wasser + Ozon =
$$2\,KOH + J_2 + O_2$$
Kaliumhydroxyd + Jod + Sauerstoff.

Das Ozon wird bei der Oxydation zerstört und liefert ein seinem Volumen gleiches Volumen Sauerstoff.

Was die physiologische Wirkung des Ozons betrifft, so sei hervorgehoben, daß es in konzentrierter Form eingeatmet die Respirationsorgane sehr heftig angreift und Husten erregt, es ist giftig und tötet kleine Tiere rasch.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

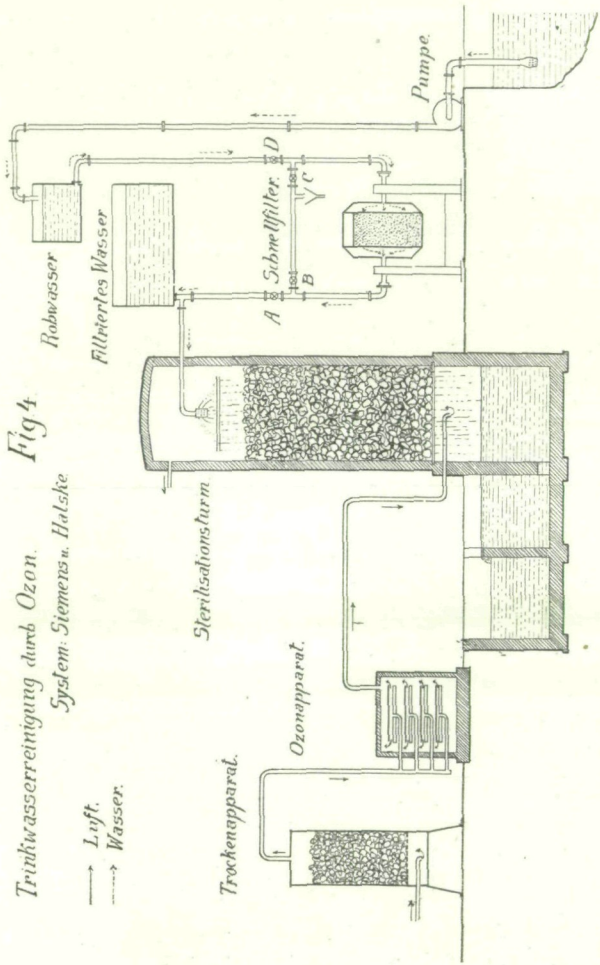


Fig 4

Trinkwasserreinigung durch Ozon.

System: Siemens u. Halske

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Das Ozon hat bereits eine ausgedehnte technische Verwendung gefunden. So benützt man ozonhaltige Luft zur Oxydation und zur Bleichung von Ölen, Wachs, Elfenbein sowie zur Desinfektion.

Seit einer Reihe von Jahren wird Ozon, da es antiseptische Eigenschaften besitzt und daher bakterientötend wirkt, zum Reinigen des Trinkwassers verwendet.

Fig. 4 zeigt eine nach dem System Siemens und Halske[1]) ausgeführte Trinkwasser-Reinigungsanlage durch Ozon.

Genannte Firma hat auf ihrem Grundstücke Martinikenfeld bei Berlin hart an der Spree ein Versuchsozonwerk für ein stündliches Quantum von 10 m^3 Wasser errichtet, welche Wassermenge dem ungefähren Tagesbedürfnisse eines Städtchens mit ca. 5000 Einwohnern entspricht.

Spreewasser, das im Kubikzentimeter ca. 100.000 bis 600.000 Keime enthält, wird mit einer Pumpe in den Rohwasserbehälter hochgehoben, gelangt aus diesem in ein rotierendes Filter und tritt dann in das Bassin für filtriertes Wasser ein. Aus diesem fließt es in Form eines feinen Strahles über den im Ozonturm *A* befindlichen Kies, wo es dann mit dem zuströmenden Ozon in Kontakt tritt. Die bakteriologische Untersuchung des gereinigten Spreewassers ergab entweder vollständige Sterilität oder Reduktion der Keime auf 2—9 pro Kubikzentimeter. Eine derartige Anlage befindet sich auch in der Stadt Paderborn.

---

[1]) V. Engelhardt, Trinkwasserreinigung durch Ozon, Öst. Chemiker-Zeitung 4 (1901), 535.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Nicht nur beim Sauerstoff sind allotrope Modifikationen zu verzeichnen, sondern auch viele andere Elemente erscheinen in mehreren Formen und sollen die folgenden Darlegungen diese Verhältnisse näher beleuchten, wobei noch besonders zu bemerken kommt, daß diese durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen können.

Schwefel (S). Der seit den ältesten Zeiten bekannte Schwefel findet sich in der Natur sowohl im freien Zustande, als auch in Verbindung mit anderen Elementen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er rhombisch, erhitzt man ihn auf $95 \cdot 6^0$, so wandelt er sich in die monokline Krystallform um. Umgekehrt geht der monokline Schwefel, wenn er unter $95 \cdot 6^0$ abgekühlt wird, wieder in die rhombische Form über. Wird die monokline Form mit Vorsicht unter $95 \cdot 6^0$ abgekühlt, so bleibt sie auch unter dieser Temperatur bestehen, ebenso kann die rhombische Modifikation bei vorsichtigem Erwärmen über $95 \cdot 6^0$ existieren. Diese Eigenschaft des in Rede stehenden Elementes, in verschiedenen Kristallformen zu erscheinen, nennt man Polymorphie. Die genannte Temperatur, bei der beide Formen nebeneinander bestehen können, bezeichnet man mit dem Namen Umwandlungspunkt. Es liegen hier ganz ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Umwandlung des Eises in Wasser, welche durch das Schema

$$\text{Eis} \rightleftarrows \text{Wasser}$$

ausgedrückt werden kann. Diese Umwandlung von Eis in Wasser und von Wasser in Eis wird eine umkehrbare

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

oder reversible genannt. Unterhalb 0^0 kann das Wasser nur als Eis, oberhalb dieser Temperatur nur als Wasser bestehen. Bei 0^0 können beide Zustände nebeneinander existieren und man kann sagen, bei 0^0 sind Eis und Wasser im Geichgewicht. Für die beiden Formen des Schwefels gilt nachstehendes Schema:

$$\text{rhombischer Schwefel} \rightleftarrows \text{monokliner Schwefel.}$$

Beide Formen können sich ineinander umwandeln und können bei der Umwandlungstemperatur, wie bereits früher erwähnt, bestehen. Diese Erscheinung wird mit dem Namen Enantiotropie bezeichnet.

Es lassen sich diese Umwandlungsverhältnisse beim Schwefel nicht gut durch ein Vorlesungsexperiment demonstrieren und deswegen soll zur Klärung dieser Verhältnisse eine andere Umwandlung beschrieben werden, die sich durch einen einfachen Versuch zeigen läßt.

Das Quecksilberjodid (HgJ_2) besitzt eine intensiv rote Farbe und wandelt sich bei 126^0 in eine gelbe Modifikation um. Letztere geht beim Stehen, schneller beim Reiben mit einem Glasstab wieder in die rote Form über. Bei niederer Temperatur ist also die rote Modifikation die beständige, bei hoher Temperatur die gelbe.

$$\text{Rotes Quecksilberjodid} \underset{\text{unter } 126^0}{\overset{126^0}{\rightleftarrows}} \text{gelbes Quecksilberjodid}$$

Es liegt hier ein ganz ähnlicher Fall wie beim Schwefel vor — eine enantiotrope Umwandlung, deren Umwandlungstemperatur 126^0 ist.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Experiment: Mit Hilfe eines Episkops werden die eben geschilderten Verhältnisse durch Projektion anschaulich gemacht.

Nachdem sich beide Formen des Schwefels auch in ihrem Energieinhalt unterscheiden, hat man es auch mit einem Fall von Allotropie zu tun. Die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der beiden genannten Formen des Schwefels sind aus der am Schlusse dieser Abhandlung beigegebenen Tabelle zu ersehen.

Außer den kristallisierten Modifikationen des Schwefels existieren noch amorphe.

Experiment: In einer weiten Proberöhre wird Stangenschwefel erhitzt, bei 120° schmilzt er und bildet eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit. Erhitzt man weiter, so wird der Inhalt der Proberöhre immer dickflüssiger und dunkler und bei ca. 250° kann man das Gefäß umdrehen, ohne daß Schwefel ausfließt. Bei fortgesetzter Zufuhr von Wärme wird die Masse wieder dünnflüssiger und geht bei ca. 450° in einen rotbraunen Dampf über. Gießt man diesen hocherhitzten Schwefel in kaltes Wasser, so erhält man den sogenannten plastischen Schwefel, der knetbar ist und nach einigen Tagen wieder in die rhombische Form übergeht.

Selen (Se) kommt in folgenden Modifikationen vor:

I. Amorphes oder glasiges Selen ist in Schwefelkohlenstoff löslich und bildet sich bei Fällung aus wässeriger Lösung.

II. Monoklines kristallisiertes Selen, aus Lösung von amorphem Selen in Schwefelkohlenstoff erhalten.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

III. Hexagonal kristallisiertes, metallisches Selen, beim Erhitzen der vorhin genannten Formen des Selens auf ca. 100° gebildet.

Experiment: Eine wässerige Lösung von seleniger Säure $H_2 Se O_3$ (Auflösung von Selendioxyd $Se O_2$ in Wasser) wird mit schwefliger Säure versetzt, worauf sich anfangs eine rotgefärbte Flüssigkeit bildet, in der sich das Selen in kolloidalem Zustande befindet. In der Hitze scheidet sich das Selen als braunroter Niederschlag ab.

Diese Reaktion ist so typisch, daß sie zum Nachweis der selenigen Säure und ihrer Salze verwendet werden kann.

$$\begin{array}{ccccc} H_2 Se O_3 & + & 2 H_2 S O_3 & = & \\ \text{selenige Säure} & + & \text{schwefelige Säure} & = & \\ Se & + & 2 H_2 S O_4 & + & H_2 O \\ \text{Selen} & + & \text{Schwefelsäure} & + & \text{Wasser.} \end{array}$$

Die Modifikation III zeichnet sich durch Lichtempfindlichkeit aus; die Formen I und II leiten den elektrischen Strom nicht, gewinnen aber diese Eigenschaft durch Belichtung, und zwar ist die Leitfähigkeit um so größer, je intensiver das Licht ist, welches auf das Selen wirkt. Das Selen leitet den elektrischen Strom 2- bis 10 mal besser, wenn es beleuchtet wird, als wenn es sich im Dunklen befindet. Um den großen Leitungswiderstand des Selens zu vermeiden, vergrößert man den Leitungsquerschnitt und dies führt zur Konstruktion der Selenzellen.

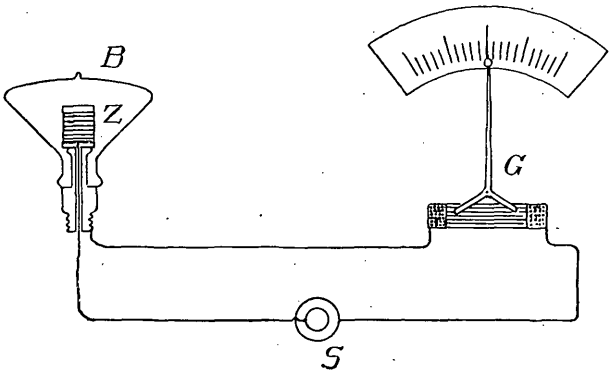
Experiment: Durch eine Selenzelle *Z*, welche in einer Glasbirne eingeschlossen ist, Fig. 5, wird ein elek-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

trischer Strom gesendet, an einem Galvanometer *G* wird der Zeiger einen bestimmten Stand einnehmen — bei Belichtung der Zelle mit einer starken Glühlampe wird deren Leitfähigkeit viel größer und der Zeiger wird seine Stellung beträchtlich ändern.

Die Messung der Leitungswiderstände diverser Zellen bei verschieden starker Beleuchtung ergab, daß

Fig. 5



sich dieselben sehr verschieden verhalten. Manche reagieren auf schwache Beleuchtung gering, auf grelles Licht aber sehr kräftig. Bei anderen Zellen ist es gerade wieder umgekehrt, sie sind für schwache Lichteindrücke sehr empfindlich, für starke weniger. Ruhmer[1]) nennt

[1]) E. Ruhmer. Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik, Berlin 1902, p. 11.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

erstere „harte“, letztere „weiche“ Zellen. Der Grund für dieses eigentümliche Verhalten der Zellen ist in der verschiedenen Herstellungsweise derselben zu suchen (Sensibilisieren des Selens).

Das Selen hat weiters eine große Anwendung in der Elektrotechnik, besonders in der Telephonie ohne Draht gefunden.

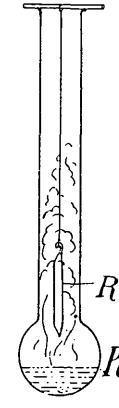
Tellur (Te). Dieses dem Selen vielfach ähnliche Element, das bereits vollständig metallisches Aussehen besitzt, kommt in einer schwarzen amorphen, die ebenfalls durch Fällung erhalten wird, und in einer kristallisierten Modifikation vor. Letztere stellt einen guten Leiter für Wärme und Elektrizität dar. (Es wird sehr schön kristallisiertes Tellur vorgezeigt, das von Hofrat Priwoznik, Direktor des Generalprobieramtes, hergestellt wurde.)

Phosphor (P). Der Phosphor ist in zwei allotropen Formen bekannt, die in ihren Eigenschaften sehr voneinander abweichen. Die am längsten bekannte Form stellt eine wachsähnliche Masse dar, die aus Knochenasche oder Phosphorit gewonnen wird. Die Darstellung des Phosphors geschieht jetzt auch vielfach nach einem elektrothermischen Verfahren, durch Schmelzung von Phosphaten mit Quarzsand und Kohle. Der Phosphordampf, der nach dem beschriebenen Verfahren erhalten wird, ergibt nach dem schnellen Abkühlen eine feste, wachsähnliche, farblose Substanz, welche man weißen Phosphor nennt, deren chemische und physikalische Eigenschaften aus der später folgenden übersichtlichen Zusammenstellung entnommen werden können.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Beim längeren Liegen der weißen Modifikation an der Luft bedeckt sich dieselbe mit einer roten Schichte, welche auch durch Erhitzen des weißen Phosphors unter Luftabschluß bei ca. 260° erhalten werden kann. Auch Radium soll diese Umwandlung bewirken. Diese rote Substanz erweist sich als gänzlich verschieden von dem weißen Phosphor und wird roter Phosphor genannt. Letzterer wurde im Jahre 1845 von Anton von Schrötter entdeckt.

Fig. 6



Experiment: In einer Glasröhre *R*, Fig. 6, sind geringe Mengen von weißem Phosphor eingeschmolzen. Wird diese Röhre nun durch die Dämpfe von siedendem Diphenylamin erhitzt, so vollzieht sich die Umwandlung der weißen Modifikation in die rote in kurzer Zeit. (Es werden farbloser englischer Phosphor sowie einige Sorten rothen Phosphors,[1]) welche noch aus der Zeit Anton von Schrötters stammen, vorgezeigt.)

Der gewöhnliche weiße Phosphor ist in Schwefelkohlenstoff löslich, ist sehr giftig und oxydiert sich sehr leicht an der Luft, deshalb muß er unter Wasser aufbewahrt werden. Die rote Modifikation ist in genanntem Lösungsmittel unlöslich, nicht giftig und

[1]) Aus der Sammlung des Laboratoriums für anorganische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien stammend.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

besitzt einen viel höheren Entzündungspunkt als der weiße Phosphor.

Aus folgender Tabelle [1]) sind die Unterschiede zwischen den beiden allotropen Modifikationen deutlich zu ersehen.

	Weißer P	Roter P
Farbe	weiß	rot
Kristallform	regulär	hexagonal
Sp. Gew. bei 0°	1·8	2·2
Schmelzpunkt	44°	schmilzt bei sehr hoher Temp.
leuchtet		leuchtet nicht
oxydiert sich leicht		oxydiert sich weniger leicht
löslich in Schwefelkohlenstoff		(praktisch) unlöslich in Schwefelkohlenstoff
sehr giftig		wenig giftig.

Daß die beiden so verschiedenen Stoffe elementaren Phosphor darstellen, geht einerseits daraus hervor, daß sich der eine in den andern ohne Rest umwandeln läßt, andererseits werden aus beiden Modifikationen bei gleichen Einwirkungen dieselben Reaktionsprodukte in gleichen Mengen erhalten.

Es wurde früher erörtert, daß weißer Phosphor unter gewissen Bedingungen in roten übergeht.

---

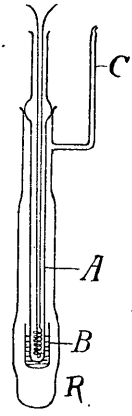
[1]) Cohen und Romburgh, Vorlesungen über anorganische Chemie 1906, p. 176.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung ist sehr von der Temperatur abhängig: bei 260°—300° ist sie mäßig, bei 350° bereits sehr groß. Katalytisch wirkende Stoffe, wie z. B. Jod, können diese Umwandlung bereits bei niedriger Temperatur sehr beschleunigen. In ähnlicher Weise wirkt auch das Licht.

Wird farbloser Phosphor, unter Wasser aufbewahrt, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so überzieht er sich an der Oberfläche mit einer roten Schichte, die hauptsächlich aus rotem Phosphor besteht.

Fig. 7



Um den roten Phosphor in weißen umzuwandeln, müssen die Dämpfe des ersteren schnell abgekühlt werden, damit sie rasch dem Temperaturgebiete, in welchem die rote Modifikation beständig ist, entzogen werden.

Experiment: Zu dieser Umwandlung dient ein Apparat (siehe Fig. 7), welcher später bei der Gewinnung des gelben Arsens näher beschrieben wird.

Im Phosphor liegt ähnlich wie beim Schwefel ein polymorpher Stoff vor, und zwar ist die weiße Modifikation die unbeständige, die rote die beständige Form. Der weiße Phosphor hat bei allen Temperaturen das Bestreben, sich in roten umzuwandeln.

Es stehen diese Verhältnisse in vollständigem Einklang mit dem allgemeinen Gesetze, daß „bei allen Vor-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

gängen nicht gleich der beständige Zustand erreicht wird, sondern der nächstliegende oder der unter den möglichen Zuständen wenigst beständige". [1])

Wie bereits früher erörtert wurde, ist der weiße Phosphor sehr giftig.

Die tödliche Dosis beträgt für einen Erwachsenen durchschnittlich 0·1 *g*.

Charakteristisch für die akute Phosphorvergiftung ist eine Vergrößerung der Leber, für die chronische, Nekrose der Knochen. [1]) Besonders haben die Arbeiter und Arbeiterinnen in den Zündholzfabriken unter der chronischen Phosphorerkrankung zu leiden; deshalb ist in verschiedenen Staaten bereits die Anwendung des gelben Phosphors zur Zündhölzchenfabrikation verboten.

Es ist begreiflich, daß Schrötters Entdeckung des roten Phosphors so großes Aufsehen erregte, und sei einiges aus einem Aufsatz Professor Bauer's,[2]) betitelt „Der amorphe Phosphor" eingefügt.

„Gelegentlich der ersten Weltausstellung in Paris im Jahre 1855 erschien der ‚amorphe' Phosphor als eines der interessantesten Objekte dieser Exposition. Die Franzosen feierten Schrötter als einen Wohltäter der Menschheit, da es ihm gelungen war, dem Phosphor seine giftigen Eigenschaften zu benehmen und die französische Akademie verlieh ihm im Jahre 1857 den Montyon-Preis im Betrage von 2500 Francs, auf Grund eines Berichtes,

[1]) Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie 1900, p. 215.

[2]) Österr. Chemiker-Zeitung 1 (1898), p. 13.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

der von den Mitgliedern Rayer, Dumas, Boussingault, Combes und dem greisen Chevreul (Berichterstatter) verfaßt war und in dem es hieß: ‚La commission s'empresse d'autant plus d'honorer la découverte de M. Schrötter d'un prix, qu'au mérite de l'application, elle joint celui de la science.‘ "

„Die Resultate der wissenschaftlichen Arbeiten Schrötters, über die allotropische Modifikation des Phosphors, die in den Denkschriften der Wiener Akademie (Sitzung vom 9. Dezember 1847) publiziert wurden, zeichnen sich durch Sorgfalt und Gediegenheit aus, wenn auch seine Ansicht über den amorphen Zustand des roten Phosphors heute Widerlegung fand und derselbe ebenfalls als kristallinischer Körper erkannt wurde. Wirklich praktische Resultate seiner Erfindung hat er, der im Jahre 1875 starb, jedoch nur in ihren Anfangsstadien erlebt, ohne übrigens materiellen Nutzen daraus zu ziehen."

„Die ersten Versuche, den roten Phosphor in der Zündhölzchenindustrie einzuführen, machte Rudolf Böttger im Jahre 1848. Ihm folgte in den Jahren 1854 und 1855 Preshel in Wien und Fürth in Goldenkron, allein noch dauerte es lange, bis sich diese Bestrebungen Bahn brachen, trotz der Bemühungen von A. M. Pollak, dann Forster und Wawra in Wien, Achleitner in Salzburg, Coignet in Lyon, Hochstetter u. a. Am meisten trug wohl zur Einführung der ungiftigen Modifikation des Phosphors der Umstand bei, daß die französische Regierung in den fünfziger Jahren der Militärmannschaft solche sogenannte ‚phosphorfreie Zündhölzchen‘ gegen

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

einen mäßigen Soldabzug durch die Militärbehörde liefern ließ. Allerdings hatten die heute wohl bekannten Zündhölzchen mit getrennter Reibfläche trotzdem lange Jahre zu kämpfen, bis sie als ‚Schwedische Zündhölzchen' den Weltmarkt eroberten, denn lange wollte sich das Publikum die ‚Bequemlichkeit' nicht abgewöhnen, das Zündhölzchen an irgendeiner Reibfläche zu entzünden."

Arsen (As). Wie die meisten Elemente, so kommt auch das Arsen in mehreren allotropen Modifikationen vor, die zum Teile an die des Phosphors erinnern. Die bei gewöhnlicher Temperatur beständigste Form besitzt stahlgraue Farbe, metallischen Glanz, ist kristallinisch und ein guter Leiter der Elektrizität. Arsen sublimiert bei gewöhnlichem Druck ohne vorher zu schmelzen bei 450^0, beim Erhitzen unter Druck schmilzt es bei ca. 480^0 und erstarrt zu einer stahlgrauen Masse von kristallinischem Bruche.

Die interessanteste Modifikation des in Rede stehenden Elementes, das gelbe Arsen, entsteht, wenn man den Arsendampf, der einen unangenehm knoblauchartigen Geruch besitzt, im Dunklen mit flüssiger Luft rasch abkühlt. Diese Form des Arsens ist sehr unbeständig, ebenso äußerst lichtempfindlich, selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft verwandelt es sich bei Belichtung in eine schwarze Form.

Durch Auflösung des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff wird es beständiger gegen Licht und Wärme und kristallisiert beim Abkühlen der Lösung aus. Setzt man Filtrierpapier, das mit einigen Tropfen der letzteren

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

befeuchtet wurde, nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einige Augenblicke dem direkten Sonnenlicht aus, so entsteht sofort ein schwarzer Fleck von metallischem Arsen.

Die Existenz des gelben Arsens ist ein neuer Beweis für das schon früher erwähnte Gesetz, daß die unbeständigen Formen vor den beständigen erscheinen. Die gelbe Modifikation erinnert in ihren Eigenschaften an den weißen Phosphor; so oxydiert sie sich viel leichter als die graue und findet dabei ein Leuchten statt.

Experiment: [1]) In dem weiten Gefäße *R* Fig. 7 befindet sich mit demselben gasdicht verbunden die Röhre *A*, die an ihrem unteren Teile einen mit metallischem Arsen gefüllten Becher *B* trägt.

Im Innern der Röhre *A* ist eine elektrische Vorrichtung zum Verdampfen des metallischen Arsens angebracht. Der Raum zwischen den beiden genannten Röhren kann bei *C* evakuiert werden. Zur Herstellung des gelben Arsens wird der ganze Apparat in einen mit flüssiger Luft gefüllten Dewar'schen Zylinder gestellt und die Erhitzungsvorrichtung in Tätigkeit gesetzt.

Nimmt man nach einigen Minuten die Vorrichtung wieder heraus, so sieht man die Wandung der Röhre *R* mit einem Beschlag von gelbem Arsen bedeckt, welches nach ganz kurzer Belichtung in die schwarze Modifikation übergeht.

---

[1]) A. Stock und W. Siebert, Zur Darstellung des gelben Arsens. Berliner Berichte 37 (1904), 4573.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Durch die plötzliche Kühlung wird die Umwandlungsgeschwindigkeit des gelben Arsens in die graue Form so stark herabgesetzt, daß man es zum Teile unverändert erhält.

Die verschiedenen Modifikationen des Arsens und ihre Entstehungsbedingungen sind aus nachfolgendem Diagramm [1]) zu ersehen.

Antimon (Sb). Auch Antimon bildet ähnlich dem Phosphor und Arsen mehrere allotrope Modifikationen.

Am längsten bekannt ist die graue Form und stellt dieselbe ein glänzendes Metall vor, das nach dem Schmelzen (Schmelzpunkt 440°) kristallinisch erstarrt. Antimon ist sehr spröde und läßt sich leicht zu Pulver zerstoßen. Beim Erhitzen oxydiert es sich und verbrennt mit bläulichweißer Farbe zu Antimonoxyd ($Sb_2 O_3$).

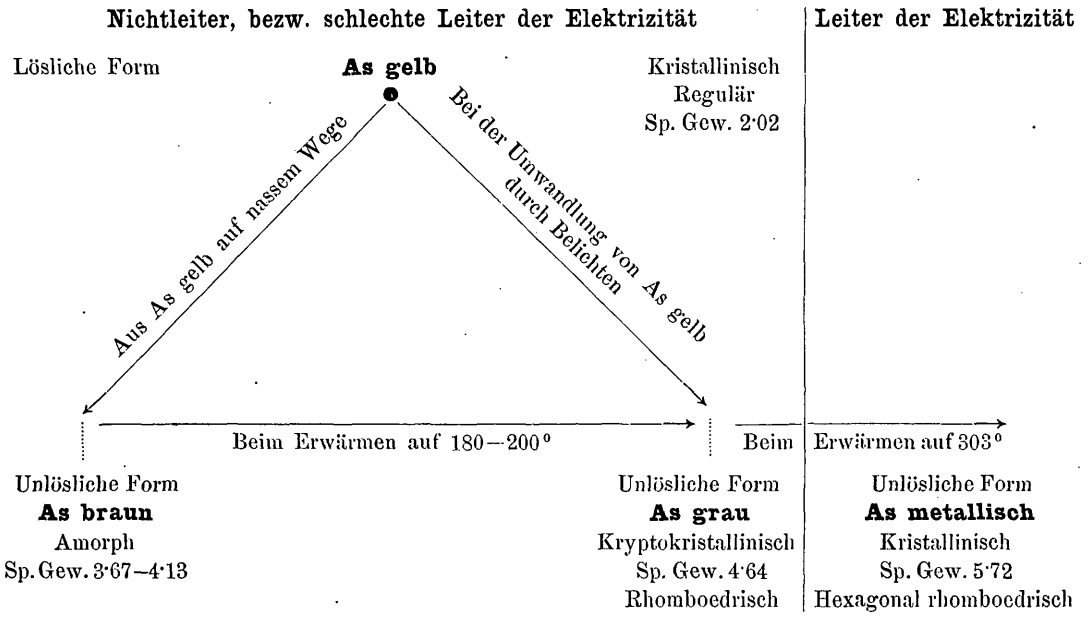
Experiment: Antimon wird auf Holzkohle niedergeschmolzen und über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt. Läßt man nun dieses hoch erhitzte Metall auf eine große weiße Papiertasse fallen, so teilt sich die große Kugel in viele kleine, welche rasch rollend und Kurven bildend auf dem Papiere verbrennen.

Ebenso wie beim Phosphor und Arsen existiert auch beim Antimon eine gelbe Modifikation, [2]) welche durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in flüssigen Antimon-Wasserstoff ($Sb H_3$) bei — 90° erhalten wurde.

---

[1]) R. Reppert, Über gelbes, braunes und graues Arsen. Inaugural-Dissertation. Jena 1907, p. 62.

[2]) A. Stock und W. Siebert, Die Modifikationen des Antimons. Berliner Berichte 38 (1905), 3837.



©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

$$4\,SbH_3 + 3\,O_2 = 2\,Sb_2 + 6\,H_2O$$
Antimonwasserstoff + Sauerstoff = Antimon + Wasser

Durch schwache Ozonisierung wird die Reaktion beschleunigt. Das gelbe Antimon, das sich in Schwefelkohlenstoff bei -80^0 mit intensiv gelber Farbe löst, stellt die allerlabilste Form des Elementes vor. Durch starkes Abkühlen des Antimondampfes konnte dieses nicht erhalten werden, wohl aber eine schwarze Form, [1]) die vielleicht identisch mit der von Gore aufgefundenen und von E. Cohen eingehend studierten explosiven Modifikation [2]) ist. Diese bildet sich bei der Elektrolyse einer mit Salzsäure versetzten Auflösung von Antimontrichlorid ($SbCl_3$) in Wasser unter Benützung einer Antimonanode (Sb) und einer Kathode aus Platindraht (*Pt*) Fig. 8. An letzterer scheidet sich eine dichte glänzende Schichte ab, die, mit einem scharfen Messer geritzt, also bei Ausübung eines Initialimpulses unter Wärmeentwicklung und Entwicklung von Rauch verbrennt.

Experiment: Es wurden vor dem Vortrage mit dem in Fig. 8 angegebenen Apparate einige Proben von explosivem Antimon hergestellt. Mit Hilfe des Episkops wird eine solche explosive Verbrennung demonstriert.

Das gelbe Antimon scheint zur gewöhnlichen Modifikation in demselben Verhältnisse zu stehen wie der weiße Phosphor zum roten, d. h. es wandelt sich bei allen Temperaturen in das metallische Antimon um.

---

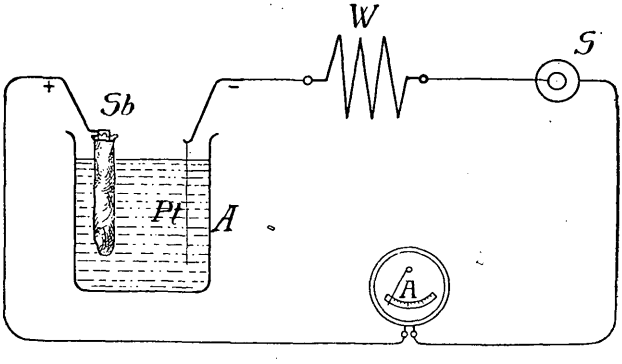
[1]) L. c.

[2]) E. Cohen und W. E. Ringer, Zeitschrift für physikalische Chemie 47 (1904), 1.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Kohlenstoff (C) kommt in drei allotropen Modifikationen als Kohle, Graphit, Diamant vor. Die Fähigkeit, in verschiedenen Formen aufzutreten, ist den meisten Metalloiden eigen, aber bei keinem anderen Elemente finden sich derartige große Unterschiede in dem physikalischen Verhalten wie bei den soeben genannten allotropen Modifikationen.

Fig. 8.



Reiner Kohlenstoff findet sich in der Natur nicht. Steinkohle, Braunkohle z. B. enthalten außer Kohlenstoff noch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und gewisse Salze. Bei der trockenen Destillation der ersteren bildet sich ein an Kohlenstoff noch reicheres Produkt — Koks. Außerdem setzt sich bei der Leuchtgasfabrikation an den Wandungen der Retorten eine sehr dichte Masse ab, die den Namen Retortenkohle führt und fast reine Kohle darstellt. Retortenkohle leitet den elektrischen Strom sehr gut und

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

wird deshalb vielfach in der Elektrotechnik verwendet, so zur Herstellung der Kohlen für das Bogenlicht.

Amorphe Kohle läßt sich nach verschiedenen Methoden gewinnen.

Wenn z. B. eine Lösung von Rohrzucker mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen wird, so scheidet sich der Kohlenstoff als schwarze Masse aus. Durch Erhitzen des Zuckers wird ein voluminöser Körper, die sogenannte Zuckerkohle, gebildet. Die Knochenkohle erhält man durch Verkohlen der Knochen. Holzkohle wird durch Verbrennung des Holzes bei unvollständigem Luftzutritt gewonnen.

Die Eigenschaften des amorphen Kohlenstoffs sind nun vielfach eine Funktion der Art seiner Darstellung. Die Dichte der Holzkohle schwankt zwischen 1·45—2. Amorphe Kohle verbrennt leicht und leitet die Wärme und den elektrischen Strom nur wenig.

Um die geringe Wärmeleitungsfähigkeit der Kohle zu demonstrieren, sei nachfolgender Versuch von Keppeler [1]) ausgeführt.

Experiment: In ein Stück Steinkohle wird ein Loch gebohrt und in dieses ein Thermometer versenkt und die Kohle von außen mit einem starken Brenner erhitzt. Während die Temperatur der äußeren Schichte der Steinkohle etwa 800—1000° beträgt, ist am Thermometer nur ein Ansteigen der Temperatur um wenige

[1]) Keppeler, Einige Bemerkungen zur Wassergasfrage. Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 47 (1904), 1080.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Grade zu bemerken. Dieses Verhalten ist von größter Bedeutung für die gesamte Brennstofftechnik. Erst bei einer Temperatur von ca. 3500° kann Kohle geschmolzen und verdampft werden. Zur Erzeugung von so hohen Hitzegraden wurden Ströme von ca. 2000 Ampère und 580 Volt verwendet. Amorpher Kohlenstoff löst sich in geschmolzenem weichen Eisen auf und scheidet sich nach dem Abkühlen desselben kristallinisch als Graphit ab.

Amorpher Kohlenstoff kann Gase sowie auch größere Mengen von festen Stoffen aus Lösungen auf seine Oberfläche niederschlagen. Besonders ist diese Eigenschaft, die man mit dem Namen Adsorption bezeichnet, bei der Knochen-, Blut- und Holzkohle, die vermöge ihrer zelligen Struktur sehr porös sind, ausgeprägt.

Adsorption beruht darauf, daß sich an der Berührungsfläche zwischen einem festen Körper und einer Lösung immer eine andere Konzentration des gelösten Stoffes herstellt als inmitten der Lösung. Die Grenzflächen zwischen verschiedenen Körpern sind allgemein der Sitz einer besonderen Energieart, die man Oberflächenenergie nennt. Da die Wirkung an der Grenzfläche zwischen dem festen Körper und der Flüssigkeit, beziehungsweise dem Gase stattfindet, so erfolgt sie proportional der Oberfläche. Große Flächen eignen sich am besten zur Adsorption und finden sich bei sehr feinen Pulvern oder feinzelligen Gebilden. Ein Kubikmeter Sand enthält ca. 50.000 Millionen Körner und beträgt deren Oberfläche 10.000 m^2.

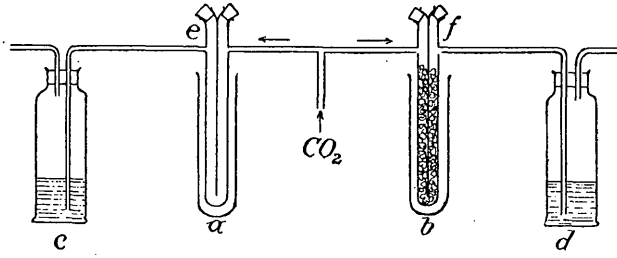
©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Es ist bekannt, daß Sandfilter vielfach zur Reinigung des Trinkwassers verwendet werden.

Experiment: Zu der in einem Zylinder über Quecksilber abgesperrten Kohlensäure wird ausgeglühte Holzkohle gebracht. Das Volumen der ersteren vermindert sich sofort bedeutend.

Experiment: Roter Wein wird in einer Porzellanschale mit Knochenkohle gekocht und hierauf durch

Fig. 9.



Filtrieren von letzterer getrennt. Die durchgehende Flüssigkeit ist farblos.

Besonders starkes Adsorptionsvermögen zeigen, wie Dewar[1]) nachgewiesen hat, Buchsbaumholzkohle und Kohle von Kokosnußholz, und zwar adsorbiert die erstere das 90 fache ihres eigenen Volumens an Ammoniak, die letztere dagegen das 172 fache ihres Volumens an Ammoniak und das 68 fache ihres Volumens an Kohlensäure.

---

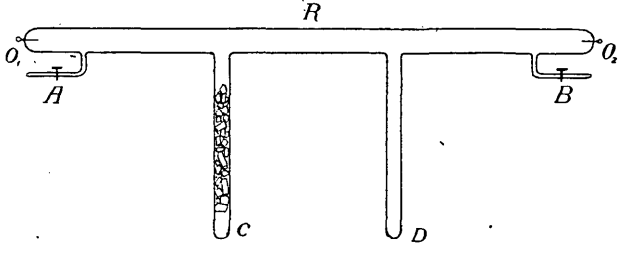
[1]) Chemisches Zentralblatt 77 (1906), 1676.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Die Adsorption von Gasen durch Holzkohle steigt beträchtlich, wenn letztere auf tiefe Temperaturen abgekühlt wird. Diese Erscheinung kann nach Dewar[1]) durch einen einfachen Vorlesungsversuch demonstriert werden.

Das Rohr *f* Fig. 9 enthält gut ausgeglühte Holzkohle, welche durch die im Gefäße *b* enthaltene Kältemischung (Kohlensäureschnee) auf die Temperatur von —78° abge-

Fig. 10



kühlt wird. Das Rohr *a* ist leer, aber auch auf die niedere Temperatur gebracht. Wird nun ein mit Kohlensäure beladener Luftstrom durch den Apparat geleitet, so zeigt sich, daß das Passieren des Gases durch die Kohle die Trübung des in der Waschflasche *d* enthaltenen Kalkwassers verhindert. In der Waschflasche *c* tritt reichliche Abscheidung von kohlensaurem Kalk ($CaCO_3$) ein. Mit

---

[1]) Dewar, Neue Erscheinungen bei tiefen Temperaturen. Chemisches Zentralblatt 77 (1906 II), 1676.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Hilfe des Dewar'schen[1]) Verfahrens ist es möglich, hohes Vakuum zu erzeugen, indem die mit dem ausgepumpten Gefäße in Berührung gebrachte Holzkohle noch die restierenden Gasmengen absorbiert. Dies kann z. B. bei der Evakuierung von elektrischen Glühlampen oder des Innenraumes von Dewar'schen Gefäßen zur Aufbewahrung flüssiger Luft geschehen. Dabei besitzt die Holzkohle auswählende Kraft, welche zur Trennung von Gasgemischen benutzt werden kann.

Experiment: In dem seitlichen Ansatz *c* des mit Kohlensäure gefüllten Rohres *R*, Fig. 10, befindet sich ausgeglühte Holzkohle.

Die Ösen O_1 O_2 werden mit einem Induktorium verbunden. Solange nicht das mit Kohle beschickte Rohr *C* mit flüssiger Luft gekühlt wird, geht kein Strom hindurch.

Bei eintretender Abkühlung zeigt sich zuerst ein leuchtender Faden, der sich immer mehr verbreitert, und endlich tritt mit zunehmendem Vakuum eine eigentümliche geschichtete Lichterscheinung auf, welche identisch mit der in Geißlerschen Röhren beobachteten ist.

Unterbricht man die Abkühlung, so sieht man die beschriebenen Phänomene in umgekehrter Reihenfolge. Wird das leere Ansatzrohr *D* jedoch nur mit Kohlensäureschnee gekühlt, so treten die besprochenen Lichtphänomene nicht auf, da infolge des Fehlens der Kohle kein so hohes Vakuum entsteht.

---

[1]) Dewar, Verfahren zum Absorbieren von Gasen und Dämpfen mittels Holzkohle (engl. Patent). Chemisches Zentralblatt 77 (1906 I), 1636.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Graphit stellt eine der beiden kristallinischen Modifikationen des Kohlenstoffes dar. Berühmte Graphitlager finden sich in Bayern, Böhmen, Rußland und Sibirien. Vom amorphen Kohlenstoff unterscheidet er sich hauptsächlich durch seine Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten, sowie durch seine schwere Verbrennlichkeit. Erst bei Temperaturen des elektrischen Ofens (3000—3500°) verflüchtigt sich Graphit.

Graphit kann, wie schon früher erwähnt wurde, durch Auflösen von amorpher Kohle in geschmolzenem weichen Eisen gewonnen werden. Nach dem Erstarren des Gemisches wird das Eisen mit einer Säure weggelöst und der Kohlenstoff bleibt als Graphit zurück.

Luzi hat gefunden, daß der natürliche Graphit in zwei wesentlich verschiedenen Formen vorkommt. Wird z. B. der Graphit von Ticonderoga[1]) (Staat Newyork) mit rauchender Salpetersäure befeuchtet und am Platinblech ziemlich hoch erhitzt, so bläht er sich auf und bildet eigentümlich wurmartige Gebilde. Sibiriens Graphite geben diese Reaktion nicht.

Experiment: Mit Hilfe des Episkops wird die eben besprochene Reaktion projiziert.

Der Diamant bildet die dritte allotrope Modifikation des Kohlenstoffes. Einige physikalische wie chemische

---

[1]) Herr Direktor Prof. Dr. F. Berwerth hatte die große Güte, eine kleine Quantität des genannten Graphits zur Verfügung zu stellen.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Eigenschaften der kristallisierten Formen mögen aus nachstehender Zusammenstellung[1]) ersehen werden.

	Diamant	Graphit
Kristallsystem .	regulär	hexagonal
Spez. Gewicht .	3·52	2·25
Härte	10	0·5—1
Verhalten gegen Licht. . . .	durchsichtig Diamantglanz	undurchsichtig Metallglanz
Verhalten gegen Elektrizität .	Nichtleiter	Leiter
Chemisches Verhalten . . .	leicht brennbar nicht zu Graphitsäure oxydierbar	schwer brennbar zu Graphitsäure oxydierbar

Erst Moissan gelang es, den Diamanten künstlich darzustellen, allerdings nur in mikroskopisch kleinen Stücken.

Nachdem geschmolzenes weiches Eisen das einzige Lösungsmittel für Kohlenstoff ist, wurde zunächst ein kohlenstoffhaltiges Eisen (Gußeisen) hergestellt, dieses im elektrischen Ofen geschmolzen und die Schmelze durch Ausgießen in Wasser oder Blei plötzlich stark abgekühlt. Unter diesen Umständen findet die Abscheidung des Kohlenstoffes im Innern der Masse bei relativ niedriger Temperatur statt, wodurch die Bildung der Diamantform des Kohlenstoffes begünstigt wird, da bei sehr hohen Temperaturen die Graphitform die allein existenzfähige

---

[1]) Linck, Zeitschrift für physikalische Chemie 19 (1896), 193.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

ist.[1]) Die nach dem Auflösen des Eisens zurückbleibenden sehr kleinen Kristalle ließen sich als Diamanten erkennen.

Diamant läßt sich mit Hilfe des elektrischen Stromes sehr leicht verbrennen.

Experiment: Ein kleiner Diamantsplitter befindet sich in einer Schlinge aus feinem Platindraht und durch diesen wird der Strom geleitet, wodurch Schlinge und Diamant in lebhafte Weißglut gelangen. Da der die Platinschlinge enthaltende Zylinder mit Sauerstoff gefüllt ist, glüht der Diamant auch nach dem Abstellen des elektrischen Stromes weiter und verbrennt vollständig zu Kohlensäure, welche dann durch Kalkwasser nachgewiesen wird.

Zinn (Sn) erscheint in drei allotropen Zuständen. Das gewöhnliche weiße Zinn ist silberweiß, schmilzt bei 232° und erstarrt beim Abkühlen kristallinisch (tetragonal). Zinnstäbe geben wegen ihrer kristallinischen Struktur beim Biegen ein eigentümliches Geräusch, das mit dem Namen „Zinngeschrei" benannt wird. Zinn ist sehr geschmeidig, wird es zu sehr dünnen Folien ausgewalzt, so erhält man Stanniol. Infolge seiner Unveränderlichkeit gegen Luft und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur findet es in der Technik vielfache Anwendung. Wird Zinn erhitzt, so oxydiert es sich und geht in Zinndioxyd über.

Eine besonders interessante Modifikation des Zinnes ist das sogenannte graue Zinn, das aus der weißen

---

[1]) K. Seubert, Anorganische Chemie, p. 115.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Form entsteht, wenn diese unter 20° abgekühlt wird. Beim Übergang der letzteren in die erstere findet eine beträchtliche Volumszunahme[1]) statt und daher wird ein Stück Zinn, an dem diese Umwandlung vorgeht, an seiner Oberfläche rissig, es bilden sich warzenähnliche Gebilde (Fig. 11) und nach einiger Zeit findet eine vollständige Desaggregation des Metalles statt, welche zur Folge hat, daß dieses zu einem feinen grauen Pulver zerfällt. Diese Erscheinung hat den Namen „Zinnpest" erhalten.

Bei sehr niedriger Temperatur, besonders bei Gegenwart von Pinksalzlösung[2]) findet die besprochene Umwandlung in graues Zinn sehr rasch statt. Erst oberhalb 20° wandelt sich dieses wieder in weißes Zinn um. Tritt letzteres unterhalb 20° mit grauem Zinn in Berührung, so wandelt es sich sehr langsam in graues Zinn um. Es wird sozusagen das weiße Zinn infiziert — daher auch die Bezeichnung des Vorganges mit dem Namen Zinnpest. Zur Hervorrufung des Phänomens in größerem Maßstabe wurde ein 0·5 *kg* schwerer Banca-Zinnblock mit grauem Zinn geimpft (infiziert) und sodann in Berührung mit Pinksalzlösung während drei Wochen einer Temperatur von —5° ausgesetzt. Die ganze Oberfläche (Fig. 11) ist mit grauen Warzen bedeckt, nur an einigen

---

[1]) Dichte des weißen Zinnes 7·28; 1 *g* nimmt Raum ein $\frac{1}{7{\cdot}28}$ cm^3.

Dichte des grauen Zinnes bei 15° 5·8; 1 *g* nimmt Raum ein $\frac{1}{5{\cdot}8}$ cm^3.

[2]) Doppelsalz von Zinnchlorid mit Salmiak ($Sn\,Cl_4\,2\,N\,H_4\,Cl$).

Fig. 11.

Block Bancazinn mit Zinnpest.

Geimpft mit grauem Zinn in Pinksalzlösung. 27. September bis 13. Oktober 1899. Temperatur —5° C.

Vergrößerung $1^1/_2$ linear.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Stellen tritt die ursprüngliche silberweiße Farbe des Zinnes hervor.[1]) Es liegt hier eine ganz ähnliche enantiotrope Umwandlung wie beim Übergang des rhombischen Schwefels in den monoklinen vor. Ebenso wie sich bei entsprechender Vorsicht der monokline Schwefel unterhalb 95° abkühlen läßt, ohne in die stabile rhombische Form überzugehen, ebenso kann auch das weiße Zinn unter seine Umwandlungstemperatur (20°) abgekühlt werden, ohne daß es in die graue Modifikation übergeht, läßt sich also in einem labilen Zustande erhalten. Daraus ergibt sich die überaus merkwürdige Tatsache, daß sich der ganze Zinnvorrat, außer an warmen Sommertagen, wenn die Temperatur 20° übersteigt, stets in einem labilen Zustande befindet.

Diese geschilderte enantiotrope Umwandlung, welche von Professor E. Cohen[2]) im Verein mit seinen Mitarbeitern sehr genau studiert wurde, läßt sich durch das Schema

$$\text{graues Zinn} \overset{20^0}{\rightleftarrows} \text{weißes Zinn}$$

darstellen.

Nach dieser kurzen Besprechung der Eigenschaften des grauen Zinnes sollen einige historische Daten über diese hochinteressante allotrope Modifikation des Zinnes eingeschaltet werden und sei da ebenfalls der eingehenden Forschungsresultate Cohens[3]) gedacht und aus diesen nachfolgendes entnommen.

---

[1]) Zeitschrift für physikalische Chemie 33 (1900), 57.
[2]) Zeitschrift für physikalische Chemie 30 (1899), 602.
[3]) E. Cohen und C. van Eijk, l. c.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

O. L. Erdmann machte im Jahre 1851 der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig Mitteilung über eine Strukturänderung des Zinnes, welche von ihm an alten Orgelpfeifen beobachtet wurde. Diese Tatsache blieb längere Zeit hindurch unbeachtet, bis Fritzsche in St. Petersburg die Aufmerksamkeit aufs neue darauf lenkte. Fritzsche erwähnt, daß Blöcke von Bancazinn, die sich in den Lagerräumen eines Zollhauses genannter Stadt befanden, zerfielen. Auch eine bedeutende Portion gegossener zinnerner Uniformknöpfe, welche für das Militär angefertigt waren, wurden bei einer Revision nicht mehr als solche, sondern nur als formlose zerfallene Masse angetroffen.

Es war übrigens der Zerfall des abgekühlten Zinnes russischen Händlern dieses Metalles eine bekannte Sache.

„Schon die Alten wußten, daß dieses weiche Metall, das „schreit", wenn man es biegt, seine Mucken habe, und der Verfasser eines mit Recht oder Unrecht dem Aristoteles zugeschriebenen Buches (de Mirabilibus Auscultationibus, Kap. 51, Edit. Beckmann) sagt: das keltische Zinn habe unter anderen merkwürdigen Eigenschaften auch die, nicht bloß (wie die anderen Metalle) in der Wärme zu schmelzen, sondern auch eintretender Frost bewirke dasselbe.

Auch Plutarch in den Tischreden (VI, 8) berichtet von in strengen Wintern herabgestürzten Bildsäulen, weil das Metall, mit dem es in den Postamenten vergossen, durch den starken Frost geschmolzen sei.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Diese Tatsachen waren so bekannt, daß Aristoteles sich um eine physikalische Deutung bemühte. Das Metall, sagte er, ziehe sich im Froste so stark zusammen, daß die in seinen Poren enthaltene Wärme es durch die Zusammenpressung zum Schmelzen bringe. Wie alles, was Aristoteles sagte, wurde dieser Angabe bis zur neueren Zeit Glauben geschenkt und noch Montaigne führt die Frost- und Hitzeschmelzung des Zinnes zum Beweise dafür an, „daß sich die Extreme berühren".[1])

Eine besonders interessante Bildung von grauem Zinn ist aus Professor Cohens nachfolgendem Bericht[2]) zu entnehmen:

„Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Geheimrates Paul in Berlin befinde ich mich in der Lage, noch eine Mitteilung zu machen über einen sehr schlagenden Fall von Zinnpest, der in Ohlau (Schlesien) vorgekommen ist.

In der katholischen Kirche des genannten Dorfes befindet sich eine Orgel, die im Jahre 1833 teilweise erneuert wurde. Während nicht weniger als 28 Stück der in jenem Jahre neu eingesetzten Pfeifen in hohem Maße korrodiert wurden, blieben die älteren Pfeifen unverändert; die Erscheinung wurde etwa im Jahre 1884 zuerst beobachtet. Umstehende Fig. 12 und 13, nach Photographien

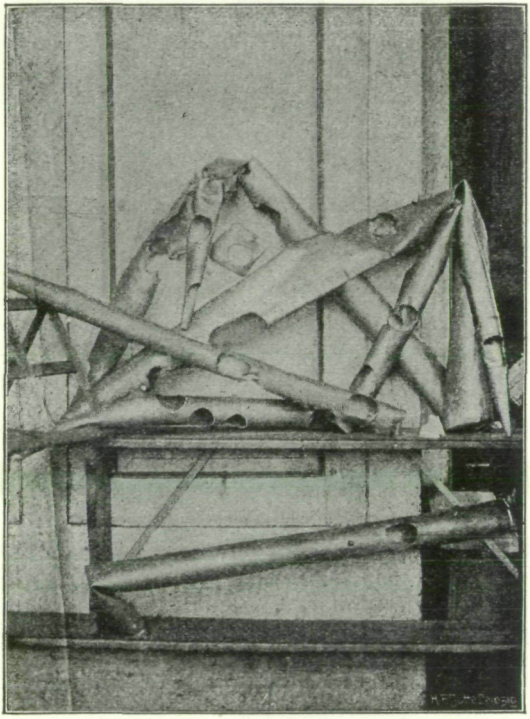
---

[1]) E. Cohen, Zeitschrift für physikalische Chemie 36 (1901), 513.

[2]) E. Cohen, Zeitschrift für physikalische Chemie 48 (1904), 343.

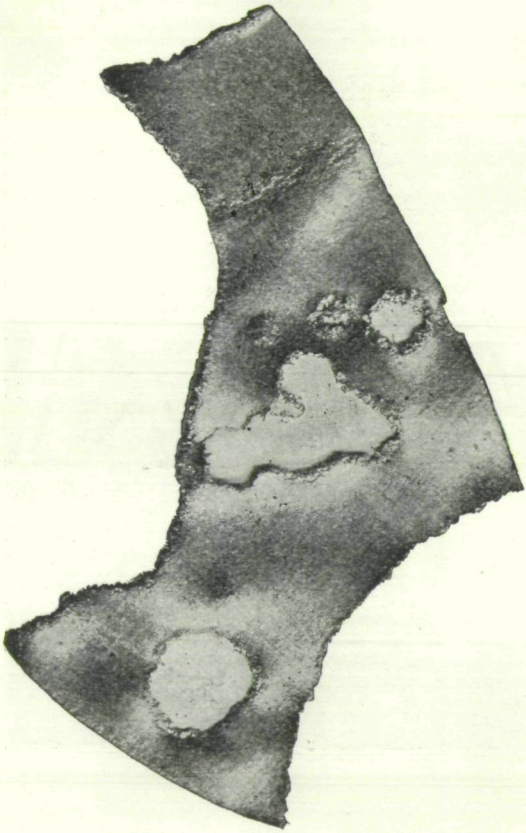
©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Fig. 12.



©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Fig. 13.



©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

hergestellt, zeigen, in welchem Grade die Pfeifen angegriffen sind. Herr Dr. Hamberger teilte mir mit, daß die Korrosion stets fortschreitet. Nebenbei sei hier bemerkt, daß das Holzdach der Kirche sich unmittelbar oberhalb der Pfeifen befindet; infolgedessen sind dieselben im Sommer ziemlich starker Hitze, im Winter dagegen starker Kälte ausgesetzt. Die mittlere Wintertemperatur zu Ohlau ist $-1{\cdot}64^0$, die mittlere Jahrestemperatur $+7{\cdot}97^0$. Der oben beschriebene Fall ist einer der frappantesten, die mir bekannt geworden sind."

Eine dritte Modifikation des Zinnes, das sogenannte rhombische Zinn,[1]) entsteht, wenn das geschmolzene Metall langsam abgekühlt wird.

Das Verhalten des Zinnes läßt sich durch nachfolgendes Schema[2]) darstellen:

1. Graues Zinn . . . . $\overset{20^0}{\rightleftarrows}$ . . . tetragonales Zinn
2. Tetragonales Zinn . $\overset{170^0}{\rightleftarrows}$ . . . rhombisches Zinn
3. Rhombisches Zinn . $\overset{232^0}{\rightleftarrows}$ . . . geschmolzenes Zinn

In nachstehender Tabelle ist eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten allotropen Modifikationen der Elemente gegeben:

---

[1]) Foullon, Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt 1884, 367.

[2]) E. Cohen und E. Goldschmidt, Physikalisch-chemische Studien an Zinn. Zeitschrift für physikalische Chemie 50 (1905), 236.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Allotrope Modifikationen der Elemente.

Sauerstoff . . . O

1. Sauerstoff (O_2)
   Siedepunkt — 182° . . . . . stabile Modifikation
2. Ozon (O_3)
   Siedepunkt — 120° . . . . . labile Modifikation

Umwandlung:

Sauerstoff $\rightleftarrows$ Ozon

Schwefel . . . S

1. Rhombischer Schwefel
   Dichte 2·07 bei 0°, Schmp. 115°, löslich in CS_2,[1]) stabil
2. Monokliner Schwefel
   Dichte 1·95 bei 0°, Schmp. 120°, löslich in CS_2, labil
3. Amorpher Schwefel (plastischer) unlösl. „ „ labil

Umwandlungen:

Rhombischer Schwefel $\rightleftarrows$ monokliner Schwefel
Rhombischer Schwefel $\rightleftarrows$ amorpher Schwefel

Selen . . . Se

1. Amorphes oder glasiges Selen
   löslich in CS_2 . . . . . labil
2. Monoklines, rotes Selen
   löslich in CS_2 . . . . . labil
3. Hexagonales, metallisches Selen
   unlöslich in CS_2 . Leiter der Elektr. Lichtempf. . stabil

Umwandlungen:

Amorphes, glasiges Selen
Monoklines, rotes Selen $\rightleftarrows$ hexagonales, metall. Selen

---

[1]) CS_2 Formel für Schwefelkohlenstoff.

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Tellur . . . Te

1. Amorphes Tellur
2. Kristallinisches Tellur
   guter Leiter für Wärme und Elektrizität

Phosphor . . . P

1. Weißer Phosphor, löslich in CS_2 . . . . . labil
2. Roter „ unlöslich in CS_2 . . . . . stabil

Umwandlungen:

Weißer Phosphor $\rightleftarrows$ roter Phosphor

Arsen . . . As

1. Gelbes Arsen, löslich in CS_2, kristallinisch . . labil
2. Braunes „ unlöslich in CS_2 „ . . „
3. Graues „ „ „ „ „ . . „
4. Metallisch. „ „ „ „ „ . . stabil

Umwandlungen:

Arsen, braun

Arsen, gelb ⇄ ↓

Arsen grau ⟶ Arsen, metallisch

Antimon . . . Sb

1. Gelbes Antimon, löslich in CS_2 . . . . . labil
2. Schwarzes „ . . . . . „
3. Explosives „ . . . . . „
4. Metallisch. „ unlöslich in CS_2 . . . . . stabil

Umwandlungen:

Schwarzes } Antimon $\rightleftarrows$ metallisches Antimon
Explosives }

Gelbes Antimon ⟶ schwarzes Antimon ⟶ metall. Antimon

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

Kohlenstoff . . . C

1. Amorpher Kohlenstoff
2. Diamant
3. Graphit

Umwandlungen:

Amorpher Kohlenstoff
Diamant $\longrightarrow$ Graphit

Zinn . . . Sn

1. Graues Zinn . . . . . Dichte 5·8
2. Tetragonales Zinn . . . . . „ 7·28
3. Rhombisches Zinn . . . . . „ 6·525—6·557 (15·8°)

Umwandlungen:

Graues Zinn $\overset{20^\circ}{\rightleftarrows}$ tetrag. Zinn $\overset{170^\circ}{\rightleftarrows}$ rhomb. Zinn $\overset{232^\circ}{\rightleftarrows}$ geschmolzenes Zinn

---

Silicium . . . Si

1. Amorphes Silicium
2. Kristallinisches Silicium

Umwandlung:

Amorphes Silicium $\longrightarrow$ kristall. Silicium

Bor . . . B

1. Amorphes Bor
2. Kristall. tetragonales Bor

Hiermit erlaube ich mir, die kurzen Erörterungen zu schließen, welche uns einen flüchtigen Einblick in die wunderbaren Eigenschaften der Materie gestatten — Eigenschaften, die das größte Interesse hervorrufen und vielleicht manche Erinnerung in uns erwecken, wenn wir bedenken, wie sehr unser körperliches und seelisches Leben den Einflüssen und Einwirkungen unserer Um-

©Ver. zur Verbr.naturwiss. Kenntnisse, download unter www.biologiezentrum.at

gebung ausgesetzt, unter Umständen auch ganz bestimmten Existenzbedingungen unterworfen ist. So mögen wir also die Offenbarungen der Wissenschaft mit glücklichem Verständnis empfangen, im Besitze eines unsichtbaren Bandes, welches uns seelisch auf Schritt und Tritt innig mit der Natur vereint.

Am Schlusse des Vortrages wurden Lichtbilder, darstellend die Porträts von Priestley, Rutherford, Schönbein und Schrötter, projiziert.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: 48

Autor(en)/Author(s): Bamberger Max

Artikel/Article: Über die allotropen Modifikationen der Elemente. 423-475