

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Med.-Naturwiss. Abt. -
DUSSELDORF

V4346

V. v. RICHTER'S
LEHRBUCH
DER
ANORGANISCHEN CHEMIE.

ACHTE AUFLAGE

NEU BEARBEITET

VON

Dr. H. KLINGER,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BONN.

MIT 90 HOLZSCHNITTEN UND EINER SPECTRALTADEL.

BONN
VERLAG VON FRIEDRICH COHEN
1895.

V. V. RICHTER'S
LEHRBUCH
DER
ANORGANISCHEN CHEMIE.

ACHTE AUFLAGE

NEU BEARBEITET

DR. R. KLINGER

LEIPZIG, VERLAG VON B. G. TEUBNER, 1902

HOZ

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behalten sich Herausgeber
und Verleger vor.

AUGUST KEKULÉ

in Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Herausgeber.

AUGUST KREUZER

in Verehrung und Dankbarkeit

verfasst

von Herzogin

Vorwort zur achten Auflage.

Die vorige Auflage dieses Buches war so schnell vergriffen, dass es leider während einiger Monate im Buchhandel fehlte. In der nun vorliegenden neuen Auflage ist die Anordnung des Stoffes unverändert geblieben, doch sind von mir mehrere Abschnitte, besonders solche theoretischen und technologischen Inhalts, völlig neu bearbeitet oder hinzugefügt worden; so in der Einleitung ein Ueberblick über die Entwicklung der Atomtheorie; später die Abschnitte über die stoechiometrischen Verhältnisse und die Volum-Gesetze, über die Werthigkeit der Elemente, über die Theorie der Lösungen u. a. m. Auch sonst wurden die Fortschritte der Wissenschaft in dem Maasse berücksichtigt, wie den Zielen und dem Umfange des Buches entsprechend schien.

Die Abbildungen sind, Dank dem Entgegenkommen des Herrn Verlegers, zum grossen Theile durch neue, zeitgemässere ersetzt worden.

Die Grundzüge der Krystallographie hat auch diesmal wieder Herr Privatdocent Dr. C. Busz in Marburg die Güte gehabt, zu bearbeiten.

Meinen Collegen am hiesigen chemischen Institute, Herrn Professor Dr. R. Anschütz und Herrn Dr. A. Spiecker bin ich für Rathschläge und für Hilfe bei der Drucklegung zu grossem Danke verpflichtet.

Ganz besonders aber fühle ich mich Herrn Dr. A. Bettendorf, Privatgelehrten in Bonn, dafür verbunden, dass er einige Kapitel über seltene Elemente — Zirkonium, Thorium und die seltenen Erdmetalle — für dieses Buch neu verfasst hat.

Bonn, Ende April 1895.

H. Klinger.

Vorwort zur achten Auflage

Die vorige Auflage dieses Buches war so schnell vergriffen, dass es leider während einiger Monate im Buchhandel fehlte. In der nun vorliegenden neuen Auflage ist die Anordnung des Stoffes unverändert geblieben, doch sind von mir mehrere Abschnitte, besonders solche theoretischen und technologischen Inhalte, völlig neu bearbeitet oder hinzugefügt worden, so in der Einleitung ein Überblick über die Entwicklung der Atomtheorie; später die Abschnitte über die stoichiometrischen Verhältnisse und die Volumen-Gesetze, über die Wichtigkeit der Elemente, über die Theorie der Lösungen u. a. m. Auch sonst wurden die Fortschritte der Wissenschaft in dem Masse berücksichtigt, wie den Zielen und dem Umfang des Buches entsprechend schien.

Die Abbildungen sind, Dank dem Verlagshaus, das Herrn Völscher, zum grossen Theile durch neue, zeitgemässere ersetzt worden.

Die Grundzüge der Kristallographie, hat auch diesmal wieder Herr Privatdozent Dr. C. Bux in Marburg die Güte gehabt, zu bearbeiten.

Meinen Collegen am hiesigen ebenbürtigen Institute, Herrn Professor Dr. E. A. S. Scherer und Herrn Dr. A. S. Beckert bin ich für Rathschläge und für Hilfe bei der Drucklegung zu grossem Danke verpflichtet.

Ganz besonders aber fühle ich mich Herrn Dr. A. Betendorff Privatgelehrten in Bonn, dafür verbunden, dass er einige Kapitel über seltene Elemente — Nirkonium, Thorium und die selteneren Kadmiumsalze — für dieses Buch neu verfasst hat.

Bonn, Ende April 1895.

H. Klinger.

Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung.

Physik und Chemie 1. Physikalische und chemische Erscheinungen 3, 4. Chemische Elemente 4. Gesetz der Erhaltung des Stoffes 5. Gesetz der Erhaltung der Energie 6. Formen und Aequivalenz der Energie 8. Chemische Energie 9. Constitution der Materie; Atom und Molekül 10. Atomgewichte; chemische Zeichen und Formeln 12. Bedingungen chemischen Umsatzes, thermochemische Erscheinungen 15. Grundzüge der Krystallographie 20.

Wasserstoff und Nichtmetalle.

Eintheilung der Elemente 38.

Wasserstoff 39. Reinigen und Trocknen der Gase; Apparate zum Aufsammlen der Gase 41. Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs 43. Chemische Eigenschaften des Wasserstoffs 45. Verdichtung der Gase, kritischer Zustand 47.

Gruppe der Halogene 50.

Chlor 50. Brom 55. Jod 56. Fluor 58. Allgemeine Charakteristik der Halogene 58.

Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff 59.

Chlorwasserstoff 59. Säuren, Basen, Salze 63. Bromwasserstoff 64. Jodwasserstoff 66. Fluorwasserstoff 68. Charakteristik der Halogenwasserstoffe 69. Thermochemisches Verhalten 70.

Verbindungen der Halogene unter einander 72.

Gewichtsverhältnisse bei der Vereinigung der Elemente. Stoechiometrische Grundgesetze. Atomistische Hypothese 73.

Gasdichten der Körper. Atomistische Molekulartheorie 78.

Gesetz von Avogadro 81. Status nascens 83. Hauptsätze der atomistischen Molekulartheorie 85.

Gruppe des Sauerstoffs 87.

Sauerstoff 87. Knallgas 90. Oxydation und Reduction 90. Ozon 91.
Isomerie und Allotropie 95.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff 96.

Wasser 96. Natürliche Wässer 99. Chemische Eigenschaften 100.
Elektrolyse des Wassers 101. Thermochemisches Verhalten. Disso-
ciation 102. Kinetische Theorie der Gase 104. Quantitative Zusam-
mensetzung des Wassers 106. Molekularformel des Wassers, Atom-
gewicht des Sauerstoffs 107.

Wasserstoffsperoxyd 110. Katalyse 114. Thermochemisches Ver-
halten 115.

Schwefel 116. Moleküle der Elemente 118. Schwefelwasserstoff 120.
Wasserstoffsulfid 123.

Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen 124.

Selen 125. Tellur 126.

Zusammenstellung der Elemente der Sauerstoffgruppe 127. Bildungs-
wärme ihrer Wasserstoffverbindungen 128.

Gruppe des Stickstoffs 129.

Stickstoff 129. Atmosphärische Luft 131. Endiometrie 135. Messen
der Gase 136. Diffusion der Gase 138. Argon 139.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff 140.

Ammoniak 140. Ammoniumsalze 144. Atomgewicht des Stick-
stoffs 145.

Hydroxylamin 146. Diamid (Hydrazin) 147. Stickstoffwasserstoffsäure
(Azoimid), Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen 148.

Phosphor 150. Verbindungen mit Wasserstoff 153. Phosphoniumsalze 156.
Verbindungen mit den Halogenen 157.

Arsen 160. Arsenwasserstoff 161. Verbindungen mit den Halogenen 163.

Antimon 164. Antimonwasserstoff 164. Verbindungen mit den Halo-
genen 165.

Zusammenstellung der Elemente der Stickstoffgruppe 166.

Gruppe des Kohlenstoffs 168.

Kohlenstoff 168. Verbindungen mit Wasserstoff 170. Methan, Atom-
gewicht des Kohlenstoffs 171. Aethan 172. Aethylen, Acetylen 173.
Natur der Flamme 174.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen 179.

Silicium 180. Siliciumwasserstoff 181. Verbindungen mit den Haloge-
nen 181. Kieselfluorwasserstoff 184.

Die Werthigkeit der Elemente. Die chemische Struktur 186.

Sauerstoffverbindungen der Metalloide 194.

Sauerstoffverbindungen der Halogene 195.

Sauerstoffverbindungen des Chlors 196.

Chloroxyd. Unterchlorige Säure 197. Chlortrioxyd. Chlorige Säure.
Chlortetroxyd 198. Chlorsäure 199. Ueberchlorsäure 200.

Sauerstoffverbindungen des Broms und Jods 201.

Hydrate der Säuren 203.

Sauerstoffverbindungen der Elemente der Schwefelgruppe 204.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels 205.

Schwefeldioxyd 205. Schweflige Säure 208. Hydroschweflige Säure.
Schwefelsesquioxyd 209.

Schwefeltrioxyd 210. Thermochemisches Verhalten 210. Schwefel-
heptoxyd, Ueberschwefelsäure 211. Schwefelsäure 212.

Dischwefelsäure 218. Chloride der Schwefelsäure. Chlorsulfon-
säure 220.

Thioschwefelsäure 221. Polythionsäure 222. Amidoderivate der
Schwefelsäure 224.

Sauerstoffverbindungen des Selens und Tellurs 225.

Bildungswärme der Oxyde und Säuren der Elemente der Schwefel-
gruppe 226.

Sauerstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe 226.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 227.

Salpetersäure 228. Stickstoffpentoxyd 230.

Stickstofftrioxyd 231. Salpetrige Säure 232.

Stickstofftetroxyd 232. Nitrosylschwefelsäure 234. Stickoxyd 236.

Stickoxydul 238. Untersalpetrige Säure 239.

Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffs 240.

Sauerstoffverbindungen des Phosphors 240.

Unterphosphorige Säure. Phosphorige Säure 242. Phosphorsäuren

243. Unterphosphorsäure. Metaphosphorsäure 244. Phosphorpenta-
oxyd 245. Chloride der Phosphorsäure 246. Phosphorsulfide 247.

Sauerstoffverbindungen des Arsens 248.

Arsenoxyd 248. Arsensäure 249.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel 250. Sulfosalze 251.

Sauerstoffverbindungen des Antimons 251.

Antimonoxyd 252. Antimonsäure. Antimonsulfide 253.

Bildungswärme der Säuren der Stickstoffgruppe 254.

Vanadin, Niob, Tantal 254.

Sauerstoffverbindungen der Elemente der Kohlenstoffgruppe 256.

Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs 257.

Kohlendioxyd 257. Kritischer Druck 259. Physiologische Bedeu-
tung des Kohlendioxyds 261. Kohlenoxyd 262.

Nickelkohlenoxyd 264. Kohlenoxychlorid 264.
 Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs 265. Cyanverbindungen 267.
 Bildungswärme der Kohlenstoffverbindungen 267.
 Sauerstoffverbindungen des Siliciums 268.
 Dialyse, Krystalloide und Colloide 269. Silicate 270.
 Titan 271. Zirkonium 272. Thorium 273.

Bor 274. Borwasserstoff, Borchlorid 275. Borfluorid, Borsäure 276.

Das periodische System der Elemente 277.

Berichtigung von Atomgewichten 282. Periodicität der chemischen Valenz 284.

Metalle.

Physikalische Eigenschaften der Metalle 288. Atomvolumen 289. Leichte und schwere Metalle 290. Schmelzpunkte der Metalle, spezifische Wärme, Atomwärme 291. Thermische Atomgewichte 294. Isomorphismus 296.

Chemische Eigenschaften der Metalle. Legirungen 297. Amalgame. Halogenverbindungen 298. Oxyde und Hydroxyde 299. Superoxyde 300. Salze 301. Einwirkung der Metalle auf Salze 303. Elektrolyse der Salze 305. Faraday's Gesetz 306. Die Lösungen 308. **Theorie der Lösungen 310.** Theorie der elektrolytischen Dissociation 312. Verhalten der Lösungen beim Gefrieren, Umsetzungen der Salze 313.

Gruppe der Alkalimetalle 315.

Verbindungswärme der Alkalimetalle 316.

Kalium 317. Wasserstoffkalium, Dissociation 318. Kaliumoxyde 319. Kaliumhydroxid 320. Kaliumchlorid 321. Brom-, Jodkalium 321. Fluor-, Cyankalium. Kaliumchlorat 322. Kaliumhypochlorit 323. Kaliumsulfat, Kaliumsulfid, Ueberschwefelsaures Kalium, Kaliumnitrat 324. Schiesspulver 325. Kaliumcarbonat 326. Kaliumsilicat 327. Kaliumsulfide 328. Kaliumamid 329.

Erkennung der Kaliumverbindungen 329.

Rubidium. Caesium 329.

Natrium 330. Natriumhydroxyd 331. Chlornatrium 332. Natriumsulfat 333. Uebersättigte Lösungen 334. Natriumhyposulfid 335. Natriumcarbonat 336. Natriumnitrat 340. Natriumphosphate 341. Borax, Stickstoffnatrium 342. Erkennung der Natriumverbindungen 343.

Lithium 343.

Ammoniumverbindungen 344. Chlorammonium 345. Ammoniumcarbonat 346. Ammoniumsulfid 347.

Metalle der Gruppe II. 348.

Gruppe der Erdalkalimetalle 349.

Calcium 350. Calciumoxyd, Cement 351. Chlorcalcium 352.

Fluorcalcium 352. Chlorkalk 353. Calciumsulfat 354. Calciumphosphate 355. Calciumcarbonat 356. Glas 357. Calciumsulfide 358.

Strontium 358.

Baryum 359. Baryumoxyd 360. Bariumhyperoxyd 361. Baryumsulfat, Ueberschwefelsaures Baryum 361. Baryumcarbonat 362.

Erkennung der Erdalkalimetalle 362.

Diammonium-Verbindungen 363. Hydrazinhydrat, Diammoniumchlorid, Stickstoffdiammonium, Azide 364.

Gruppe des Magnesiums 365.

Magnesium 366. Magnesia 367. Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat 368. Magnesiumphosphate, Magnesiumcarbonate 369.

Erkennung der Magnesiumverbindungen 370.

Beryllium 371.

Zink 372. Zinkoxyd, Zinkchlorid 373. Zinksulfat, Zinksulfid 374.

Cadmium 374.

Bildungswärme der Metalle der Gruppe II 376.

Quecksilber 377, 379. Amalgame 379. Quecksilberoxydulverbindungen 380. Quecksilberoxydverbindungen 382.

Kupfer, Silber, Gold 385.

Allgemeine Charakteristik 385. Verbindungsformen 387, 388.

Kupfer 389. Metallurgie des Kupfers 389. Oxydulverbindungen 391. Oxydverbindungen 392. Kupfervitriol 393. Legirungen des Kupfers 395.

Silber 396. Metallurgie 396. Silberoxyde 398. Molekularformeln 399. Silberchlorid 400. Photographie 401. Silbernitrat 401. Stickstoffsilber, Versilberung 402.

Gold 403. Oxydulverbindungen, Oxydverbindungen 405.

Metalle der Gruppe III 406.

Gruppe der Erdmetalle 409.

Aluminium 409. Aluminiumchlorid 411. Aluminiumoxyd 412. Aluminate 414. Alaun 416. Aluminiumsilicate, Porzellan 417. Ultramarin 418.

Seltene Erdmetalle 418. Scandium, Yttrium, Lanthan 419. Cer, Didym 420. Samarium, Ytterbium, Erbium, Thulium, Holmium 421. Dysprosium, Terbium, Philippium, Mosandrium, Gadolinium, Decipium 422.

Gruppe des Galliums 422.

Gallium 423. Indium 424.

Thallium 426. Oxydulverbindungen 427. Oxydverbindungen 427.

Metalle der Gruppe IV 428.

- Germanium 430. Oxydulverbindungen 430. Oxydverbindungen 431.
 Zinn 432. Zinnoxydulverbindungen 433. Zinnoxydverbindungen 434.
 Stannate, Sulfostannate 436.
 Blei 436. Bleioxyd 438. Bleisäure 439. Bleichloride 440. Bleicarbonat,
 Bleiglanz 441.
 Wismuth 442. Wismuthsäure, Wismuthnitrat 443.

Gruppe des Chroms 444.

- Chrom 446. Oxydulverbindungen 446. Oxydverbindungen 447. Chrom-
 alaun 449. Chromsäureverbindungen 449. Kaliumchromat 451. Chrom-
 ylchlorid 452.
 Molybdän 454. Wolfram 457. Uran 458.

Mangan 459.

- Verbindungsformen 460. Oxydulverbindungen 461. Oxydverbindungen 462.
 Mangansuperoxyd 464. Mangansäuren 465.

Metalle der Gruppe VIII 466.

Gruppe des Eisens 467.

- Eisen 468. Roheisen 469. Schmiedbares Eisen 470. Metallurgie des
 Eisens 471. Oxydulverbindungen 474. Oxydverbindungen 476. Eisen-
 säureverbindungen 478. Cyanverbindungen 479.
 Nickel 483.
 Kobalt 484. Kobaltaminverbindungen 486. Kobaltcyanverbindungen 487.

Platinmetalle 487.

- Ruthenium und Osmium 489.
 Rhodium und Iridium 491.
 Palladium 491. Platin 493.

Spectralanalyse 496.

Einleitung.

In die Erforschung der uns umgebenden unendlichen Mannigfaltigkeit von Körpern und Vorgängen theilen sich die Naturwissenschaften. Zwei davon, die Physik und die Chemie, nehmen den übrigen gegenüber eine besondere Stellung ein, weil ihr Forschungsgebiet auf kein bestimmtes Naturreich, ja nicht einmal auf unsere Erde beschränkt ist. Dies rührt daher, dass alle Vorgänge, soweit sie überhaupt unserer Erkenntniss zugänglich sind, sich schliesslich auf chemische und auf physikalische Ursachen zurückführen lassen, und dass über die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines Körpers, woher er auch stamme, in letzter Linie nur die Physik und die Chemie uns sichere Auskunft zu geben vermögen. Aus diesem Grunde stellt man Chemie und Physik als die allgemeinen Naturwissenschaften den anderen, den speciellen, gegenüber.

Die Physik umfasst die Lehren vom Gleichgewicht und von den Bewegungen. Die Bewegungen spielen sich entweder, als solche von Massen, sichtbar für uns ab — Fall, Wurf, Drehung, Fortbewegung in der Ebene u. s. f. — oder sie bleiben für uns unsichtbar, werden aber wahrnehmbar durch ihre Wirkungen — Schall, Wärme, Licht, Electricität. Die Chemie dagegen macht uns mit der Zusammensetzung der Stoffe und mit den Gesetzen und Regeln bekannt, wonach sie, neue Verbindungen bildend, auf einander einwirken. Das Gebiet der Chemie und Physik erstreckt sich demnach durch alle Naturreiche, und jede der speciellen Naturwissenschaften, selbst die Astronomie, braucht die Hülfe von Physik und Chemie, um ihre besonderen Ziele zu erreichen. Aber auch diese beiden sind beständig auf ihre gegenseitige Unterstützung angewiesen, da wir Bewegung ohne Stoff, und Stoff ohne Bewegung nicht kennen.

Dieser wissenschaftlichen Stellung von Chemie und Physik entspricht auch der Einfluss, den sie auf unser Culturleben gewonnen haben. Die beiden Schwesterswissenschaften haben uns in den Stand gesetzt, die von der Natur gebotenen Stoffe und Kräfte zweckmässiger und damit vollkommener auszunutzen, denn je zuvor, und so kommt es, dass es wohl wenige Gebiete menschlichen Schaffens giebt, die im Laufe unseres Jahrhunderts durch das Verwerthen chemischer und physikalischer Beobachtungen nicht gefördert worden wären. In Handel und Gewerbe, in In-

dustrie und Landwirthschaft würde es als ein unerträglicher Rückschritt empfunden werden, jeder Einzelne würde auf unendlich viele Vortheile und Annehmlichkeiten, deren er jetzt als ganz selbstverständlicher sich kaum bewusst wird, verzichten müssen, wenn die Errungenschaften chemischer und physikalischer Forschung auch nur der letzten fünfzig Jahre plötzlich verschwänden.

Von der wirthschaftlichen Bedeutung der deutschen chemischen Industrie mögen folgende Zahlen einen Begriff geben. 1891 gab es in Deutschland insgesamt 5273 chemische Betriebe, worin 100 285 vollbeschäftigte und versicherte Arbeiter rund 83 856 000 Mark an Löhnen und Gehältern bezogen. 1890/91 betrug der Werth unserer chemischen Production 606 Millionen, der Werth der Ausfuhr chemischer Erzeugnisse 328 Millionen Mark. — Vgl. Wichelhaus: Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit, Berlin 1893; ferner den Führer durch die deutsche chemische Ausstellung in Chicago, Berlin 1893.

Bei genauer Beobachtung nehmen wir wahr, dass die Naturkörper verschiedenartigen Veränderungen und Umwandlungen unterliegen. Obgleich es nun in der Natur keine scharfen Grenzen giebt, sondern überall Zwischenglieder und Uebergänge anzutreffen sind, so können wir doch ziemlich deutlich zweierlei Arten solcher Veränderungen unterscheiden. Einige derselben sind nur äussere, vorübergehende; bei ihnen ändert sich zwar der Zustand, aber nicht die Zusammensetzung der Substanz. So verwandelt sich das Wasser, wenn es erwärmt wird, in Dampf, der durch Abkühlung sich wieder zu Wasser verdichtet; bei niedriger Temperatur erstarrt das Wasser zu Eis. In diesen drei Formen, im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande, bleibt das Wasser stofflich unverändert, nur die Bewegungsart seiner kleinsten Theilchen und ihre Entfernung von einander sind verschiedene. Wir bezeichnen derartige Vorgänge als Aenderungen des Aggregatzustandes; der nämliche Stoff bildet im festen Aggregatzustande das Eis, im flüssigen das Wasser, im gasförmigen den Wasserdampf. Reibt man einen Glasstab mit einem Stücke Tuch, so erlangt das Glas die Eigenschaft, leichte Gegenstände, wie z. B. Papierschnitzel, anzuziehen — es wird elektrisch. Hängt man einen Eisenstab senkrecht auf, so gewinnt er in einiger Zeit die Fähigkeit, kleine Eisenstücke anzuziehen; durch den Einfluss des Erdmagnetismus ist er magnetisch geworden. In diesen Fällen haben das Glas und das Eisen einige neue Eigenschaften erlangt; in allem Uebrigen aber haben sie keine wahrnehmbare Veränderung erlitten — das Glas ist Glas, das Eisen ist Eisen geblieben. Alle derartigen Wechsel im Zustande der Körper, wobei sich ihre Zusammensetzung nicht ändert, nennt man physikalische Erscheinungen.

Wenden wir uns jetzt zur Betrachtung der zweiten Erscheinungsart. Bekanntlich erleidet gewöhnliches Eisen an der Luft eine

Oh!
zum
Kobalt!!!

Veränderung, die wir Rosten nennen, d. h. es verwandelt sich in einen braunen Körper, der völlig vom Eisen verschieden ist. Wenn man feine Kupferfeile mit Schwefelblumen (pulverförmigem Schwefel) mengt, so erhält man ein scheinbar einheitliches, graugrünes Pulver. Betrachtet man dasselbe aber durch eine Lupe, so kann man darin deutlich die rothen metallischen Kupfertheilchen von den gelben Schwefeltheilchen unterscheiden; durch Schlämmen mit Wasser kann man die leichten Schwefeltheilchen von den viel schwereren Kupfertheilchen trennen. Auch durch Behandeln des Pulvers mit Schwefelkohlenstoff lassen sich die darin löslichen Schwefeltheilchen ausziehen, während die Kupfertheilchen ungelöst hinterbleiben. Demnach stellt das erhaltene Pulver ein mechanisches Gemenge dar. Erhitzt man jedoch dies Gemenge, z. B. in einem gläsernen Probierröhrchen, so fängt es zu glühen an, und nach dem Erkalten erhält man eine schwarze, zusammengebackene Masse, die vom Kupfer und Schwefel ganz verschieden ist, und worin man selbst durch das stärkste Mikroskop keinen dieser Bestandtheile wahrnehmen kann; durch Schlämmen mit Wasser oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff lässt sich ebensowenig eine Trennung erzielen. Aus dem Gemenge von Schwefel und Kupfer ist daher durch das Erhitzen ein neuer Körper mit völlig anderen Eigenschaften entstanden, der Schwefelkupfer genannt wird. Ganz ähnlich verhalten sich Gemenge von Schwefel mit Eisen oder anderen Metallen; die daraus entstehenden Körper nennt man Schwefelmetalle.

In dieser Weise wirken verschiedenartige Körper nicht nur in der Hitze, sondern häufig auch bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein. Reibt man z. B. in einem Mörser Quecksilber und Schwefelblumen andauernd zusammen, so entsteht ein einheitlicher schwarzer Körper, das Schwefelquecksilber. Sehr lebhaft wirkt das gasförmige Chlor auf verschiedene Metalle ein. Schüttet man feingestossenes metallisches Antimon in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so finden Feuererscheinungen statt; jedes Antimontheilchen verbrennt im Chlorgase mit hellem, weissem Lichte. Aus dem festen, metallischen Antimon und dem gasförmigen grünen Chlor entsteht eine farblose, ölige Flüssigkeit, die Chlorantimon genannt wird. Derartige Erscheinungen, wobei eine völlige stoffliche Veränderung der auf einander wirkenden Körper stattfindet, indem sie sich in andere mit anderen Eigenschaften verwandeln, nennt man chemische Erscheinungen.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen nahmen wir Erscheinungen chemischer Vereinigung wahr; aus zwei Körpern entstand ein neuer, einheitlicher. Es sind aber auch Vorgänge be-

!!!
Ohne
blagen

kannt, wobei ein Körper in zweie oder mehrere zerfällt. Erhitzt man in einem gläsernen Probierröhrchen rothes Quecksilberoxyd, so verschwindet es; ein Gas entwickelt sich dabei, Sauerstoff genannt, das die Eigenschaft besitzt, einen glimmenden Span zu entzünden; zugleich setzen sich an dem oberen, kalten Theile des Röhrchens Quecksilberkügelchen ab. Demnach entstehen beim Erhitzen von festem, rothem Quecksilberoxyd zwei Körper: gasförmiger Sauerstoff und flüssiges Quecksilber. Wir müssen daraus schliessen, dass der angewandte Körper zwei Bestandtheile in sich enthält oder aus denselben besteht — aus Sauerstoff und Quecksilber. Dieser Schluss, den wir auf dem Wege einer Zersetzung, durch Analyse, gewonnen haben, lässt sich leicht auf dem umgekehrten Wege, durch Vereinigung, durch Synthese, bestätigen. Man erhitzt Quecksilber in einer Sauerstoffatmosphäre andauernd, aber bei einer etwas niedrigeren Temperatur als zur Zerlegung des Quecksilberoxydes nöthig war; alsdann wird Sauerstoff vom Quecksilber aufgenommen und es entsteht der bei vorigem Versuche angewandte Körper — das rothe Quecksilberoxyd. Eine derartige Zersetzung eines Körpers in seine Bestandtheile durch die Wärme allein findet jedoch nur selten statt; gewöhnlich bedarf es hierzu der Beihülfe eines zweiten Körpers, der sich mit dem einen Bestandtheile verbindet und dadurch den andern in Freiheit setzt. So erreicht man z. B. die Zersetzung des in einem der oben erwähnten Versuche durch Synthese erhaltenen Schwefelquecksilbers dadurch, dass man es mit Eisenfeile gemengt erhitzt; das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel des Schwefelquecksilbers und bildet Schwefeleisen, während das Quecksilber in freiem Zustande ausgeschieden wird.

Wenn man nach ähnlichen Methoden die Naturkörper zersetzt, so gelangt man zuletzt zu solchen Körpern, die bisher auf keine Weise in weitere Bestandtheile zerlegt, noch aus anderen zusammengesetzt werden konnten. Man nennt sie einfache Körper, Grundstoffe oder chemische Elemente. Sie können nicht in einander verwandelt werden und bilden gleichsam die Grenze chemischer Umwandlung. Solcher Grundstoffe oder Elemente kennt man jetzt mit genügender Sicherheit gegen 70; einige davon sind erst in letzter Zeit entdeckt worden. Zu den Elementen gehören alle Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei, Silber, Gold; ferner eine Anzahl von Stoffen, die keine metallischen Eigenschaften besitzen, aus diesem Grunde Nichtmetalle, aber auch Metalloide genannt, wie Schwefel, Kohlenstoff, Phosphor, Chlor, Sauerstoff. Eine scharfe Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen kann jedoch nicht gezogen werden; so muss man z. B. das Quecksilber, trotzdem es bei

gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, seiner chemischen Eigenschaften wegen zu den Metallen rechnen.

Dadurch, dass sich die Grundstoffe unter einander in wechselnder Anzahl und Menge vereinigen, entstehen alle uns bekannten zusammengesetzten Körper. So ist das Wasser eine Verbindung zweier gasförmiger Elemente, des Wasserstoffs und Sauerstoffs; das Kochsalz besteht aus dem Metalle Natrium und dem in freiem Zustande gasförmigen Chlor. Dergestalt bilden die chemischen Grundstoffe nicht nur die uns zugängliche Erdoberfläche, sondern auch, soweit dies durch die Spectralanalyse nachweisbar ist, die übrigen Himmelskörper; doch kommen auf diesen, zum wenigsten auf der Sonne, wie wir gleichfalls aus spectralanalytischen Beobachtungen schliessen müssen, auch Elemente vor, die auf der Erde bis jetzt nicht aufgefunden worden sind.

Das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes.

Wenn man das Gesamtgewicht von Körpern, die chemisch aufeinander einwirken sollen, bestimmt, dann den chemischen Vorgang sich abspielen lässt, und nun wiederum das Gesamtgewicht der durch ihn entstandenen Körper feststellt, so ergibt sich, bei sorgsamster Ausführung des Versuches und gebührender Berücksichtigung der unvermeidlichen Versuchsfehler, weder eine Zunahme noch eine Abnahme des Gewichtes. Dabei ist es gleichgültig, ob ein zusammengesetzter Körper in seine Bestandtheile zerlegt wird, oder ob Elemente sich mit einander zu einem solchen vereinigen; unter allen Umständen wiegen die Substanzen, die nach der chemischen Reaction vorhanden sind, zusammengenommen genau so viel wie die, welche vorher vorhanden waren [vergl. hierzu einige Versuche von Landolt, Berl. Ber. 26 (1893), 1820]. Scheinbar widersprechen dem allgemeinbekannte Thatsachen. So sehen wir die Pflanzen aus einem kleinen Keime erwachsen und beständig an Gewicht und Umfang zunehmen. Dies beruht aber keineswegs auf einer Selbstvermehrung ihres Stoffes; denn die genauere Beobachtung erweist, dass sie alles zum Wachsthum nöthige aus dem Boden, aus dem Wasser, aus der Luft aufnehmen. Entgegengesetztes gewahren wir bei der Verbrennung eines Körpers. Hierbei wird scheinbar Stoff vernichtet. Aber auch in diesem Falle berichtigt die chemische Untersuchung den blossen Augenschein. Sie lehrt uns, dass die brennbaren Körper, wie z. B. das Petroleum oder das Leuchtgas, Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die sich beim Verbrennen mit dem Sauerstoffe der Luft vereinigen und gasförmige Stoffe, Kohlensäure und Wasserdampf bilden. Aus diesem Grunde

wiegen auch die Erzeugnisse einer Verbrennung mehr als der verbrannte Körper; zu seinem Gewichte ist das des Sauerstoffs hinzugekommen. Wir müssen demnach eine solche Verbrennung als eine Verwandlung sichtbarer fester oder flüssiger Stoffe in unsichtbare gasförmige betrachten.

Erzeugung oder Vernichtung von Stoff hat sich bei keinem Vorgange feststellen lassen. Ein zusammengesetzter Körper ist aus gewissen Elementen aufgebaut; von jedem derselben enthält er eine bestimmte Menge. Wenn er vergeht, so zerfällt er dabei in seine Bausteine, die sich vielleicht in anderer Weise zu neuen Gebilden unter einander vereinigen, aber immer ihre ursprüngliche Natur und ihre ursprüngliche Masse bewahren. Diese Grundwahrheit nennt man das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes. Zu seiner Erkenntniss sind schon griechische Naturphilosophen durch scharfsinnige Auslegung von Vorgängen des täglichen Lebens gekommen (vergl. besonders Lucrez, Ueber die Natur der Dinge) und seitdem ist es stets eine feste Grundlage exacter, wissenschaftlicher Naturforschung geblieben. Ueber die vermeintliche Begründung dieses Gesetzes durch Lavoisier vergl. Debus, Ueber einige Fundamental-Sätze der Chemie. Cassel 1894.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie.

Alle sinnlich wahrnehmbaren Naturerscheinungen sind durch Ursachen hervorgerufen, die sich der einfachen Beobachtung entziehen und sich erst durch wissenschaftliche Untersuchungen erkennen lassen. Wir sehen, dass das Eisen an der Luft rostet. Durch die chemische Untersuchung erkennen wir den Rost als eine Verbindung von Eisen mit Sauerstoff. Der Sauerstoff ist, wie uns gleichfalls die Chemie lehrt, ein Bestandtheil der Luft; wenn wir ihn aus ihr entfernen, rostet das Eisen nicht mehr. Als Ursache des Rostens bezeichnen wir nun die Eigenschaft von Eisen und Sauerstoff, sich mit einander verbinden zu können. Wir sagen, es herrscht zwischen ihnen eine Kraft, die ihre Vereinigung bewirkt; wir nennen diese Kraft chemische Anziehungs- oder Verwandtschaftskraft, oder chemische Affinität. Auch bei Vorgängen anderer Art macht unsere Erklärung schliesslich bei der Annahme einer Kraft halt. Das Fallen der Körper betrachten wir als Wirkung der Schwerkraft, der allgemeinen Anziehungskraft, die auch den Lauf der Gestirne beeinflusst. Der Trennung eines Körpers durch äussere Eingriffe widersetzt sich seine Cohäsionskraft; zwei verschiedene, einander unmittelbar berührende Körper haften durch die zwischen ihnen wirkende Adhäsionskraft aneinander. Durch solche Annahmen

führen wir eine unendlich grosse Anzahl von Vorgängen auf vergleichsweise wenige Ursachen zurück. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass für uns das Wesen einer Kraft auch dann noch ein Räthsel bleibt, wenn wir die Gesetze, wonach sie wirkt, so genau kennen, wie die der Schwerkraft.

Als Ursache anderer Erscheinungen, die früher gleichfalls als Wirkungen besonderer Kräfte betrachtet wurden, erkennen wir jetzt die Bewegung stofflicher Theile. Schon seit langem ist bekannt, dass der tönende Körper Schwingungen vollführt, die sich der umgebenden Luft mittheilen und dadurch zu unserem Trommelfelle gelangen. In ähnlicher Weise entstehen Licht- und Wärmeerscheinungen. Die Wärmeerscheinungen beruhen auf einer ungemäss lebhaften, unregelmässig hin- und herfahrenden Bewegung der kleinsten Theilchen der Körper. Wenn wir einen warmen Körper anfassen, geht diese Bewegung zum Theil auf uns über; wir empfinden sie als Wärme. Geht dagegen Wärmebewegung von der Hand auf den berührten Gegenstand über, so erscheint uns dieser als kalt. Bei hinreichend hoher Temperatur, aber auch unter anderen Umständen (Phosphorescenz, Fluorescenz), erregt die Wärmebewegung der Körper in dem umgebenden „Aether“, einem hypothetischen, seiner Natur nach räthselhaften, alles durchdringenden Medium, eine in Wellenform sich ausbreitende Bewegung, die strahlende Wärme. Wenn diese Wellen hinreichend schnell auf einander folgen, sind sie Lichtwellen und werden von der Netzhaut unseres Auges als solche empfunden. Von den elektrischen Erscheinungen nimmt man ebenfalls an, dass ihnen Bewegungserscheinungen vorläufig noch unaufgeklärter Art im „Aether“ zu Grunde liegen. Von der Ausbreitung einer periodisch ihre Richtung umkehrenden elektrischen Kraft hat H. Hertz 1888 nachgewiesen, dass sie nach denselben Gesetzen wie das Licht und die strahlende Wärme geschieht. Sie wird nicht nur geradlinig mit Lichtgeschwindigkeit fortgepflanzt, sondern auch zurückgeworfen, gebrochen, gebeugt. Dem Licht und den Wärmestrahlen liegen daher im periodischen Wechsel der Richtung dieselben unbekanntem Bewegungsvorgänge des Aethers zu Grunde, wie den elektrischen Erscheinungen.

Durch vielseitige physikalische Untersuchungen ist festgestellt worden, dass die verschiedenen Bewegungsarten nicht nur von einem Körper auf den anderen übertragen, sondern auch in einander verwandelt werden können. Die im Fluge durch einen Widerstand aufgehaltene Kugel wird heiss; die sichtbare Bewegung der ganzen Masse hört auf und geht dabei in die unsichtbare, von uns als Wärme empfundene der kleinsten Theile über. Umgekehrt ver-

wandelt sich die Bewegung kleinster Theile in solche ganzer Massen, wenn wir mittelst der Dampfmaschine Triebkraft durch Wärme und diese durch einen chemischen Vorgang, durch Verbrennung, erzeugen.

Wenn man diese Umwandlungen messend verfolgt, so findet man, dass die verschiedenen Kräfte oder Bewegungsarten in einem festen Umsetzungsverhältnisse stehen. Sie sind nach dem Satze: *causa aequat effectum* der äquivalenten Umwandelbarkeit unterworfen. Das Unzerstörbare, was diesen Umwandlungen unterliegt, wird jetzt als Energie bezeichnet, deren verschiedene Formen mechanische, thermische, elektrische und chemische sind.

Eine Masse m , auf die eine constante Kraft p wirkt, legt den Weg s zurück und erlangt die Geschwindigkeit v . Alsdann gilt die Gleichung $ps = \frac{m}{2} v^2$. Indem die Kraft p über die Strecke s gewirkt hat, hat sie die Arbeit ps geleistet. Hebt man einen Hammer vom Gewicht p auf die Höhe s , so leistet man dabei gegen die Schwere die Arbeit ps . Diese Arbeit ist im gehobenen Hammer als potentielle Energie vorhanden, insofern das Vorhandensein einer Kraft und einer räumlichen Entfernung eine mechanische Wirkung ermöglicht. Denn lässt man den gehobenen Hammer wieder fallen, so erlangt er dabei die kinetische Energie $\frac{m}{2} v^2$ (lebendige Kraft), welche gleich ist der Arbeit beim Heben oder der potentiellen Energie des gehobenen Hammers; beim Fall verwandelt sich die potentielle Energie in kinetische.

Eine gegebene Massenbewegung kann in eine bestimmte Wärmemenge verwandelt werden und durch Aufwand dieser Wärmemenge lässt sich wieder eine Arbeit verrichten, die jener Massenbewegung entspricht (erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie). Die Wärmemenge, die hinreicht um 1 Kilogramm Wasser von 0° auf 1° C. zu erwärmen, wird als Einheit beim Messen von Wärme benutzt und als (grosse) Calorie bezeichnet; um sie durch Massenbewegung zu erzeugen, muss mechanische Arbeit im Betrage von 423,5 Kilogramm Metern verrichtet werden. Umgekehrten Falls, bei Verwandlung von Wärme in Massenbewegung, verschwindet für je 423,5 Kilogramm Meter gewonnener Arbeit eine Calorie. Diese Grösse nennt man das mechanische Äquivalent der Wärme. Auch die elektrische (und magnetische) Energie wird in dem sogenannten absoluten Maasssystem mechanisch in Kilogramm Metern gemessen.

Die chemische Energie kann durch die Wärme- oder die Elektrizitätsentwicklung bei chemischen Vorgängen gemessen werden. Während sich alle Energieformen ohne Weiteres in Wärme verwandeln lassen, lässt sich diese nur unter Beschränkungen in andere Formen überführen. Nur wenn Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Körper übergeht, kann ein bestimmter Theil davon durch geeignete Vorrichtungen in mechanische Arbeit verwandelt werden. Geschieht dies in der sparsamsten Weise, so

dass der grösstmögliche Theil der Wärme zu mechanischer Arbeitsleistung ausgenutzt wird, so kann der Process auch wieder umgekehrt werden. Wird dagegen nicht der grösstmögliche Theil der Wärme zu mechanischer Arbeitsleistung ausgenutzt, sondern geht Wärme durch Leitung oder Strahlung unausgenutzt von höherer zu niedriger Temperatur über, so ist der Process nicht umkehrbar. Für einen Theil der Wärme ist dann die Möglichkeit der Umwandlung in mechanische Arbeit dauernd verloren gegangen (Degradation der Energie). Die Umkehrbarkeit geht verloren durch solche Verwandlungen (Wärmeleitung, -strahlung, -reibung), die unter den gegebenen Bedingungen von selbst eintreten. Da die entgegengesetzten Verwandlungen nicht von selbst eintreten (z. B. Wärmeübergang von einem Körper niedrigerer zu einem solchen höherer Temperatur), müssen in der Natur die Umwandlungen der ersten Gruppe gegenüber denen der zweiten überwiegen. Die Summe aller Verwandlungswerthe (die im Sinne der ersten Gruppe verlaufenden positiv gerechnet) nennt man Entropie (*τροπή*, Verwandlung). Die Entropie der gesammten Natur muss daher in fortwährendem Wachsen begriffen sein (Clausius, Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie).

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie, wonach die in dem Naturganzen vorhandene Energie zwar von wandelbarer Form, aber unveränderlicher Menge ist, bildet eine der wichtigsten Grundlagen des Naturerkennens.

Es wurde zuerst von dem Heilbronner Arzte Julius Robert Mayer im Jahre 1842 klar und bestimmt ausgesprochen (Annalen der Chemie und Pharmacie 42, 233; vergl. auch Mayer's unter dem Titel: Mechanik der Wärme gesammelte Schriften). Ohne Kenntniss der Mayer'schen Arbeit und einer Abhandlung des Dänen Colding aus dem Jahre 1843, worin gleichfalls das Energieprincip entwickelt ist, sprach Hermann v. Helmholtz 1847 das Gesetz als ein empirisches aus und verfolgte es in scharfer, mathematischer Fassung durch alle Gebiete der Naturerscheinungen hindurch (Ueber die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847). Mayer fand auch als der Erste das mechanische Wärmeäquivalent, das kurze Zeit darauf von James Prescott Joule durch Versuche genauer bestimmt wurde.

Bei der chemischen Vereinigung tritt fast stets Wärme auf; auch Licht und Elektrizität können bei chemischen Processen entstehen, oder durch Volumvermehrung kann Arbeit gegen äusseren Druck geleistet werden. Alle diese Energieformen verdanken ihren Ursprung hier der potentiellen Energie der chemischen Kräfte, die bei dem chemischen Prozesse dazu gelangen, Arbeit zu leisten. Wir können daher von chemischer Energie oder chemischer Spannkraft sprechen. Umgekehrt wird bei der chemischen Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers in seine Bestandtheile gewöhnlich Wärme absorhirt, die als solche verschwindet und in chemische Energie übergeht. So z. B. wird bei der Vereinigung von 1 Kilogramm Wasserstoff mit 8 Kilogrammen Sauerstoff zu 9 Kilogrammen Wasser eine Wärmemenge von 34462 Calorien frei, die eine mechanische Arbeit von $34462 \times 423,5 = 14629000$ Kilogrammometer leisten kann. Bei der Zersetzung von 9 Kilogrammen Wasser in

Wasserstoff und Sauerstoff wird dagegen eine gleich grosse Energie- oder Wärmemenge verbraucht: sie muss daher in dem freigewordenen Wasserstoff und Sauerstoff in Form von chemischer Energie vorhanden sein.

Obgleich alle Körper, und namentlich die Elemente, chemische Energie besitzen, so äussern sie dieselbe doch nicht immer auf gleiche Weise. Einige Körper verbinden sich — reagiren — leicht mit einander; andere dagegen nur schwierig oder gar nicht. Die Ursache dieses wechselnden Verhaltens ist uns vollkommen unbekannt. Althergebrachter Weise drücken wir diese Thatsachen aus, indem wir sagen: die Körper haben starke, schwache, haben keine chemische Verwandtschaft oder Affinität zu einander. Man betrachtete früher Körper, die sich chemisch verbinden, als mit einander verwandt, und nahm an, durch die Vereinigung sei ihre Affinität, ihre verwandtschaftliche Neigung befriedigt worden. Diese Bezeichnungen sind jedoch unglücklich gewählt, da gerade chemisch unähnliche Körper sich am leichtesten miteinander verbinden. Das Wesen der chemischen Anziehungskraft, welche die Verbindungen veranlasst und zusammenhält, ist uns bis jetzt noch ebenso räthselhaft, wie das der Schwerkraft; selbst die Gesetze, nach denen die Affinität wirkt, waren bis jetzt kaum bekannt; erst die neuere Zeit hat in dieser Richtung Fortschritte gebracht, seitdem man mehr und mehr die Lagerung und die Bewegungszustände, worin sich die Atome und Moleküle jeweils befinden, als ausschlaggebend für den Verlauf einer Reaction betrachtet.

Constitution der Materie.

Atom und Molekül.

Suchen wir nun eine Vorstellung von der Constitution der chemischen Elemente und der aus ihnen zusammengesetzten Körper zu gewinnen, so gelangen wir, sofern wir uns durch die Erfahrung leiten lassen, zu der uralten atomistischen Hypothese, der einzigen, die dem jetzigen Stande chemischer und physikalischer Forschung gerecht wird. Auf demselben, also auf inductivem Wege sind offenbar auch die griechischen Naturphilosophen [Leukipp, Demokrit (im 5. Jahrh. v. Chr.), Epikur (im 4. Jahrh. v. Chr.)] zur Aufstellung dieser Hypothese gekommen.

Die Begründung dieser Hypothese ist in dem ersten Buche von Lucrez' (gest. 55 v. Chr.) bereits oben erwähnter Schrift „Ueber die Natur der Dinge“ in höchst einleuchtender und durch eine Fülle feiner Beobachtungen anmuthiger Weise gegeben. Alle Körper lassen sich in so unendlich kleine Theile zertheilen, dass sie mit dem Gesichts- und Tastsinne nicht mehr wahrzunehmen sind. Der unsichtbare Wasserdunst schlägt sich

aus der Luft an kalten Körpern als Wasser nieder und dieses verfliegt wieder in der Wärme; der beständig am Finger getragene Ring verdünnt sich im Laufe der Jahre; das tropfende Wasser höhlt den Stein; das glatte Pflaster wird holperig getreten — das Alles geschieht, ohne dass wir wahrnehmen, was zu jeder Zeit vom Ringe u. s. f. fortgeht; wir müssen daraus schliessen, dass die Körper aus unsichtbaren, für uns maasslos kleinen Theilen zusammengesetzt sind. Diese Theilchen, die Atome (von *ἄτομος*, untheilbar), sind unzerstörbar und unerschaffbar; ausser ihnen und dem leeren Raum dazwischen giebt es nichts. Die Verschiedenheit aller Dinge rührt von der Verschiedenheit ihrer Atome an Zahl, Grösse, Gestalt und Ordnung her; eine qualitative Verschiedenheit der Atome findet nicht statt; sie wirken nur durch Druck und Stoss auf einander. Alle Veränderung ist nur Verbindung und Trennung von Atomen, und nichts geschieht zufällig, sondern alles aus einem Grunde und mit Nothwendigkeit.

In der ersten Hälfte des siebzehnten Jahrhunderts wurde die bis dahin durch aristotelische Philosophie erstickte Atomistik von Gassendi, einem französischen Probste, neu belebt. Er knüpfte an die griechische Atomlehre an und bildet für die atomistische Betrachtungsweise das Mittelglied zwischen Alterthum und Neuzeit. Da sich aber unsere heutige Atomistik Schritt für Schritt aus Gassendi's Anschauungen entwickelt hat, so reicht sie also in ihren Wurzeln auf Leukipp und Demokrit zurück. In die Chemie wurden die Atome schon durch einen Zeitgenossen und Anhänger Gassendi's, durch Robert Boyle eingeführt, den ersten Chemiker, dessen Versuche nur in dem edlen Triebe, die Natur zu erforschen, angestellt sind. (Vergl. hierüber F. A. Lange, Geschichte des Materialismus, 3. Aufl. (1876) und das S. 6 erwähnte Schriftchen von Debus.)

Die wissenschaftliche Ableitung und Begründung unserer heutigen Atomenlehre wird später gegeben werden; hier seien nur die folgenden Sätze vorausgeschickt. Ein chemisches Element besteht aus gleichartigen Atomen, gleich auch an Masse und Grösse; die Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich durch Art, Masse und Grösse von einander. Ein zusammengesetzter Körper, wie z. B. das früher erwähnte Schwefeleisen, entsteht nun dadurch, dass sich Schwefel- und Eisentome in bestimmtem Verhältnisse mit einander verbinden, wie viel von jeder Art, bleibe vor der Hand noch unerörtert. Eine solche Verbindung verschiedenartiger Atome, die nicht mehr auf mechanische, wohl aber auf chemische Weise (und ebenso durch Wärme und Electricität, und manchmal durch Licht) in ihre Bestandtheile zerlegt werden kann, nennt man ein Molekül. Das Schwefeleisen setzt sich also zusammen aus Molekülen, kleinen, mechanisch nicht weiter zerlegbaren Theilchen, die ihrerseits wieder aus Atomen von Schwefel und von Eisen gebildet sind. Wir werden später erfahren, dass auch die Elemente nicht aus einem Gefüge ihrer freien Atome bestehen, sondern dass sich diese in bestimmter Zahl zu Atomgruppen, zu Molekülen vereinigen. Jeder Körper besteht demnach, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, aus einem Gefüge von Molekülen; bei den Elementen setzen sich

diese aus gleichartigen, bei den zusammengesetzten Körpern aus ungleichartigen Atomen zusammen.

Den grössten Fortschritt in der Atomtheorie verdanken wir John Dalton. Durch die Annahme (1804), die Atome verbänden sich unter einander nach festen einfachen Zahlenverhältnissen, schuf er sich die Grundlage zur Bestimmung der relativen Atomgewichte; er ist dadurch geradezu der Begründer der chemischen, mit Gewichtsverhältnissen rechnenden Atomistik geworden. Wenn, nach Dalton, zwei Elemente mit einander nur eine Verbindung bilden, dann dürfen wir annehmen, dass sich ein Atom des einen mit einem Atom des anderen vereinigt, vorausgesetzt, dass keine Gegengründe vorhanden sind. Sind von den Elementen A und B zwei Verbindungen bekannt, so ist die eine durch je ein Atom von A und B, also durch zwei Atome, die andere durch drei Atome ($2A + B$ oder $2B + A$) zusammengesetzt u. s. w. Unter diesen Voraussetzungen war es nun möglich, die relativen Atomgewichte der Elemente zu bestimmen.

In 100 Theilen des schon mehrfach erwähnten Schwefeleisens sind 63,6 Thle. Eisen und 36,4 Thle. Schwefel enthalten. Wenn aber diese Verbindung, Dalton's Voraussetzung gemäss, auf 1 Atom Eisen stets 1 Atom Schwefel enthält, so müssen sich die Atomgewichte von Schwefel und Eisen wie 36,4:63,6 zu einander verhalten. Auf diese Weise lassen sich die Verhältnisse zwischen den Atomgewichten der Elemente feststellen; und wenn wir dann das Atomgewicht eines Elements als Maass für die übrigen, als Einheit wählen — Dalton wählte hierzu das Atomgewicht des Wasserstoffs, des specifisch leichtesten Elements — so gelangen wir zu relativen Atomgewichten.

Wir werden später mehrere physikalisch-chemische Methoden kennen lernen, um die Richtigkeit des derart auf rein chemischem Wege bestimmten Atomgewichts zu prüfen, insonderheit, um festzustellen, ob es nicht etwa nur ein Bruchtheil oder ein Vielfaches vom wahren relativen Atomgewichte ist.

Chemische Zeichen und Formeln.

Der Einfachheit und Bequemlichkeit wegen bezeichnet man nach dem Vorgange des grossen schwedischen Chemikers Johann Jacob Berzelius (1779—1848), dem die Wissenschaft auch die ersten genauen Atomgewichtsbestimmungen verdankt, die chemischen Elemente (S. 4) mit den Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen oder vom Griechischen abgeleiteten Namen. So wird der Wasserstoff durch den Buchstaben H bezeichnet, vom Worte Hydrogenium;

der Stickstoff durch N, von Nitrogenium. Um Elemente, denen derselbe Anfangsbuchstabe zukommt, von einander zu unterscheiden, fügt man diesem einen zweiten Buchstaben hinzu. So bedeutet Na — Natrium, Ni — Nickel, Nb — Niob, Hg — Quecksilber (von Hydrargyrum), Pd — Palladium, Pt — Platin u. s. w.

Nachstehende Tabelle umfasst die Namen der bis jetzt mit Sicherheit erkannten 66 chemischen Elemente, nebst ihren chemischen Zeichen und ihren, auf Wasserstoff als Einheit bezogenen Atomgewichten¹⁾ (s. S. 12):

Elemente.	Zeichen.	Atomgewichte.	Elemente.	Zeichen.	Atomgewichte.
Aluminium	Al	27,0	Palladium	Pd	106
Antimon (Stibium)	Sb	119,6	Phosphor	P	30,96
Arsen	As	74,9	Platin	Pt	194,3
Baryum	Ba	137,1	Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	199,8
Beryllium	Be	9,0	Rhodium	Rh	102,7
Blei (Plumbum)	Pb	206,4	Rubidium	Rb	85,2
Bor	B	10,9	Ruthenium	Ru	101,4
Brom	Br	79,76	Samarium	Sm	150
Cadmium	Cd	111,8	Sauerstoff	O	15,96
Caesium	Cs	132,7	(Oxygenium)		
Calcium	Ca	39,9	Scandium	Sc	44
Cer	Ce	139,9	Schwefel (Sulphur)	S	31,98
Chlor	Cl	35,37	Selen	Se	78,9
Chrom	Cr	52,0	Silber (Argentum)	Ag	107,66
Eisen (Ferrum)	Fe	55,9	Silicium	Si	28,3
Fluor	Fl	19,0	Stickstoff	N	14,01
Gallium	Ga	69,8	(Nitrogenium)		
Germanium	Ge	72,3	Strontium	Sr	87,3
Gold (Aurum)	Au	196,7	Tantal	Ta	182
Indium	In	113,4	Tellur	Te	125
Jod	J	126,53	Thallium	Tl	203,7
Iridium	Ir	192,5	Thorium	Th	231,9
Kalium	K	39,03	Titan	Ti	48
Kobalt (Cobaltum)	Co	59,3	Uran	U	239
Kohlenstoff (Carbonium)	C	11,97	Vanadin	V	51,2
Kupfer (Cuprum)	Cu	63,3	Wasserstoff	H	1...
Lanthan	La	138	(Hydrogenium)		
Lithium	Li	7,0	Wismuth (Bismutum)	Bi	208,4
Magnesium	Mg	24,3	Wolfram	W	183,6
Mangan	Mn	54,8	Ytterbium	Yb	173
Molybdän	Mo	96,0	Yttrium	Y	89
Natrium	Na	22,99	Zink	Zn	65,1
Nickel	Ni	58,7	Zinn (Stannum)	Sn	118,8
Niob	Nb	93,7	Zirkonium	Zr	90,4
Osmium	Os	190,3			

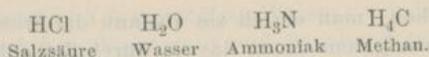
¹⁾ Die Atomgewichte mit 2 Decimalen sind die am sichersten bestimmten.

Ausser diesen Elementen nahm man noch die Existenz einiger anderer an, wie Didym, Erbium, Terbium (*Zβ*, Mosandrium), Decipium, Philippium, Gadolinium. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass das Didym in Neodym und Praseodym zerlegt werden kann. In den Verbindungen des Erbiums hat man solche von Holmium, Thulium, Dysprosium gefunden. Diese Stoffe kommen zugleich mit Cer, Lanthan, Scandium, Ytterbium und Yttrium in einigen seltenen Mineralien vor, und da sie in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnlich sind, so ist ihre Trennung und Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Für mehrere davon gründet sich die Annahme, dass sie existiren, nur auf Unterschiede im optischen Verhalten von Lösungen vor dem Spectroskop (Absorptionsstreifen), sowie auf die Verschiedenheit von Spectren, welche aus jenen seltenen Mineralien gewonnene Substanzen unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen in fast gasleeren Räumen geben (Kathodoluminescenz-, Fluorescenz-Spectren). Wahrscheinlich bestehen alle die genannten, für Elemente gehaltenen Stoffe aus Gemengen noch unbekannter Elemente.

Die meisten Elemente bilden nicht mit Wasserstoff, wohl aber mit Sauerstoff Verbindungen, die sich zu möglichst genauen Analysen eignen; in Folge dessen wird auch ihr Atomgewicht in directer Beziehung nicht zu dem des Wasserstoffs, sondern des Sauerstoffs gefunden. Da aber das Verhältniss von O : H nicht mit gleich grosser Sicherheit bestimmt ist, wie das von O zu den Atomgewichten vieler anderer Elemente, so verliess schon Berzelius die von Dalton vorgeschlagene Einheit $H = 1$, und wählte den Sauerstoff als Vergleichsstoff, indem er $O = 100$ setzte. Neuerdings greift man sehr oft auf die von Berzelius gewählte Einheit zurück, setzt aber, indem man die Dalton'sche formell beibehält, das Atomgewicht des Sauerstoffs genau gleich 16; alsdann wird $H = 1,0032$, $Cl = 35,45$, $K = 39,14$, $S = 32,06$, $Au = 197,25$ u. s. w.; vergl. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. (1890), 10; und Näheres in dessen Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. (1891), 20.

Die durch Vereinigung von Elementen entstandenen zusammengesetzten Körper bezeichnet man dadurch, dass man die Zeichen der betreffenden Elemente zu einer sog. chemischen Formel zusammenfügt. So wird das Kochsalz, eine Verbindung von Natrium mit Chlor, durch die Formel $NaCl$ bezeichnet; das Quecksilberoxyd, eine Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff, durch HgO ; das Schwefeleisen durch FeS ; die unterchlorige Säure, eine Verbindung von Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, durch $ClOH$.

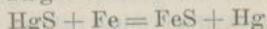
Durch die atomistische Hypothese gewinnen die chemischen Formeln eine überaus genau umgrenzte und anschauliche Bedeutung. Die Formel $NaCl$ bezeichnet die Verbindung von 1 Atom Natrium und 1 Atom Chlor und drückt zugleich aus, dass 22,99 Gewichtstheile Natrium sich mit 35,37 Theilen Chlor zu 58,36 Theilen Chlornatrium (Kochsalz) verbunden haben. Wenn in einer Verbindung mehrere Atome eines Elementes enthalten sind, so bezeichnet man dies durch Zahlen, die an sein Atomzeichen angehängt werden:



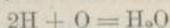
Die Formel des Wassers H₂O sagt aus, dass sein Molekül (17,96 Gewichtstheile) aus 2 Atomen Wasserstoff (2 Gewichtstheilen) und 1 Atom Sauerstoff (15,96 Gewichtstheilen) besteht. Die Schwefelsäure ist nach der Formel SO₄H₂ eine Verbindung von 1 Atom Schwefel (31,98 Th.), 4 Atomen Sauerstoff (4 × 15,96 = 63,84 Th.) und 2 Atomen Wasserstoff (2 × 1 = 2 Th.), — woraus sich unmittelbar die Zusammensetzung einer beliebigen Gewichtsmenge von Schwefelsäure berechnen lässt:

Atomistische Zusammensetzung:	Im Hundert:
Schwefel S = 31,98	32,69
Sauerstoff O ₄ = 63,84	65,26
Wasserstoff H ₂ = 2..	2,05
SO ₄ H ₂ = 97,82	100,00.

Um einen chemischen Vorgang darzustellen, bringt man diese Zeichen in die Form einer Gleichung. Die linke Seite der Gleichung giebt die vor der Reaction vorhandenen Substanzen, die rechte die dabei entstandenen an. So wird durch die folgende chemische Gleichung:



ausgedrückt, dass sich Schwefelquecksilber (231,78 Th.) und Eisen (55,9 Th.) zu Schwefeleisen (87,88 Th.) und Quecksilber (199,8 Th.) umsetzen. Die Gleichung:



bedeutet, dass durch Vereinigung von 2 Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff 1 Molekül Wasser gebildet wird. Ueber die Bedingungen, unter denen die Umsetzung erfolgt, und über die Energieänderungen, wovon sie etwa begleitet ist, sagen allerdings diese Gleichungen nichts aus; sie geben also nur die rein stoffliche Seite des Vorgangs wieder. Sie bezeichnen die Gewichtsmengen der bei der Reaction einwirkenden und entstehenden Körper: das Gewicht der einwirkenden Körper ist dem Gewichte der entstehenden gleich. Daher ist jede chemische Gleichung zugleich ein Ausdruck für das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes (s. S. 5).

Bedingungen des chemischen Umsatzes.

Thermochemische Erscheinungen.

Körper, die chemisch auf einander wirken sollen, müssen vor allem in innigste Berührung mit einander gebracht werden, da eine chemische Wirkung in die Ferne niemals stattfindet. Bei festen Körpern ist die zum vollständigen chemischen Umsatze nöthige innige Berührung durch blosses mechanisches Vermischen gewöhnlich

nicht zu erreichen; man erzielt sie alsdann dadurch, dass man die Körper, oder wenigstens einen davon, durch Schmelzen oder durch Auflösen in einem Lösungsmittel verflüssigt. Daher auch der alte Satz: *corpora non agunt nisi fluida*.

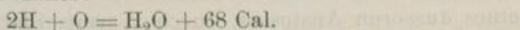
In sehr vielen Fällen findet aber auch bei der innigsten Berührung der chemische Umsatz nicht statt. Um ihn zu veranlassen, muss noch ein äusserer physikalischer Anstoss durch Licht, durch Elektrizität, durch Erhöhung des Druckes (Spring, van't Hoff) und vor allem der Temperatur hinzukommen. So sind z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur völlig indifferent gegen einander, trotzdem sie sich als Gase so vollkommen wie möglich mit einander mischen lassen. Erst wenn sie auf ca. 650° erhitzt werden, vereinigen sie sich unter heftiger Explosion zu Wasser; ebenso, wenn der elektrische Funke durch die Mischung schlägt. Ein Gemenge von Wasserstoff und Chlor bleibt im Dunkeln unverändert; im zerstreuten Tageslichte verbinden sich beide Gase langsam zu Salzsäure; im directen Sonnenlichte dagegen, oder beim Erwärmen, oder durch eine Funkenentladung vereinigen sie sich sofort mit grosser Heftigkeit. Ein Gemisch von Eisen und Schwefelquecksilber muss erhitzt werden, damit sie sich zu Schwefeleisen und Quecksilber umsetzen; bei gewöhnlicher Temperatur üben sie keine chemische Wirkung auf einander aus. Durch Zufuhr von Energie in Form von Wärme, Licht, Elektrizität u. s. f. muss erst das atomistische Gefüge der Moleküle von Wasserstoff und Sauerstoff, von Chlor und Wasserstoff, von Schwefelquecksilber und Eisen u. a. gelockert werden, bevor die chemische Reaction zwischen ihnen erfolgt. Nun finden aber nach Versuchen von Raoul Pictet [1892; vergl. Berl. Ber. 26 (1893), IV, 1] unter -125° chemische Reactionen überhaupt nicht mehr statt. Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur mit grösster Lebhaftigkeit auf einander wirken — wie z. B. Schwefelsäure und Chlorbaryum, Salzsäure und Silbernitrat, Natrium und Schwefelsäure, Natrium und Alkohol — sind bei -80° so indifferent gegen einander, wie Schwefelquecksilber und Eisen, Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Selbst so empfindliche Reactionen, wie die von blauem Lackmusfarbstoff gegen Schwefelsäure oder Salzsäure, treten unter -110° nicht mehr ein. Wir ersehen hieraus, dass die Fähigkeit von Körpern, chemisch auf einander zu wirken, vollkommen von den äusseren Bedingungen und zwar besonders von der Temperatur abhängt, worunter sie zusammentreffen. Dies wird auch durch Erfahrungen bestätigt, die wir bei sehr hohen Temperaturen machen können. Ueber 650° vereinigen sich, wie wir schon kennen gelernt

haben, Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser; von 2000° an zerfällt aber dieses wieder in Wasserstoff und Sauerstoff (vgl. Dissociation des Wassers). Je höher die Temperatur steigt, desto vollständiger wird der Zerfall und es wird schliesslich eine Temperatur erreicht werden, bei der Wasserstoff und Sauerstoff ebensowenig eine chemische Wirkung auf einander ausüben, wie unter ca. 650°.

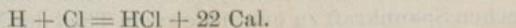
Eine chemische Verbindung ist demnach nur unterhalb einer gewissen Temperaturgrenze, die sich jedoch mit dem Drucke ändert und die für viele Substanzen mit unseren Mitteln nicht erreicht werden kann, vollkommen beständig; sie beginnt in ihre Bestandtheile, in ihre Elemente zu zerfallen, sobald diese Grenze überschritten wird. Die Schnelligkeit des Zerfalls, die Grösse, die er erreicht, ist sowohl von der Natur der Substanz, als auch von Druck und Temperatur abhängig. Es rührt dies daher, dass ein Theil der Zersetzungsproducte sich wieder zu der ursprünglichen Substanz vereinigt und auf diese Weise ein Zustand chemischen Gleichgewichts erreicht wird; für gegebene äussere Verhältnisse beträgt der Zerfall eine bestimmte Grösse. Ebenso vollzieht sich die Einwirkung verschiedenartiger Körper auf einander vielfach nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen; die Lebhaftigkeit, womit sie verläuft, ist gleichfalls durch die Temperatur, aber auch durch Druck und durch Concentrationsverhältnisse beeinflusst. Auch hierbei gehen sehr häufig entgegengesetzte Reactionen, wie Vereinigung und Zerfall, gleichzeitig vor sich und führen zu einem Gleichgewichtszustande.

Jede chemische Umsetzung ist von einer Energieänderung, einer Entwicklung oder Absorption von Wärme (Elektricität etc.) begleitet. Die gewöhnlich gebräuchlichen chemischen Gleichungen, wie solche auf Seite 15 angeführt sind, bezeichnen nur die stoffliche Seite einer chemischen Reaction, die Natur und die Gewichtsmengen der einwirkenden und entstehenden Substanzen.

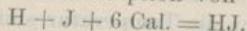
Wenn sich aber z. B. 2 g Wasserstoff und 15,96 g Sauerstoff zu 17,96 g Wasser vereinigen, findet zugleich mit dem chemischen Vorgange ein dynamischer statt; es wird eine bedeutende Wärmemenge entwickelt, die 68 Calorien (s. S. 8) entspricht. Die vollständige, sowohl die Gewichts- als auch die Energieverhältnisse umfassende Gleichung für den Uebergang von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser lautet daher:



Ebenso werden bei der Vereinigung von 1 g Wasserstoff mit 35,37 g Chlor zu 36,37 g Chlorwasserstoff 22 Calorien Wärme entbunden:



Dagegen entsteht Jodwasserstoff (127,54 g) aus Wasserstoff (1 g) und festem Jod (126,54 g) unter Absorption von Wärme (6 Cal.):



Dies ist aber keineswegs so zu verstehen, als ob man Wasserstoff und Jod nur um den Betrag von 6 Calorien zu erwärmen brauche, damit die Bildung von Jodwasserstoff erfolge. Dadurch würde man ein erwärmtes Gemisch von Wasserstoff und Joddampf erhalten. Die den 6 Calorien Wärme äquivalente Energiemenge wird von dem Gemische nur unter bestimmten, hier nicht näher zu erörternden, physikalischen Bedingungen in der Art aufgenommen, dass Jodwasserstoff entsteht.

Um das Wasser wieder in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen, muss man ihm die bei seiner Entstehung in Form von Wärme entwichene Energie wieder zuführen; diese Energie ist in den freien Elementen in Form chemischer Spannkraft, chemischer Energie enthalten. Dagegen zerfällt der Jodwasserstoff unter Wärmentwicklung in seine Elemente; diese Wärmemenge ist der Energie äquivalent, die Jod und Wasserstoff beim Uebergang in Jodwasserstoff aufnehmen.

Die in Abgabe und Aufnahme von Wärme (Electricität u. s. w.) sich äussernden Energieänderungen bilden ein wichtiges Kennzeichen jedes chemischen Vorgangs. Sie geben wesentliche Aufschlüsse über den inneren Verlauf der Reaction, über die Bildungsweise, die Beständigkeit, den Gesamtcharakter der an ihr beteiligten Substanzen.

Am klarsten treten uns diese Verhältnisse bei Reactionen entgegen, woran nur zwei Elemente beteiligt sind. Die Verbindungen, die aus ihren Elementen unter Wärmentwicklung entstehen, enthalten weniger Energie wie diese, sind beständiger wie deren Mischung und können nur unter Aufwand von Energie in sie zurückverwandelt werden. Die Bedingungen für ihr Entstehen sind gleichsam in der Mischung ihrer Muttersubstanzen vorhanden, da, wie die Mechanik lehrt, jedes System von Körpern sich dem Gleichgewichtszustande zu nähern bestrebt ist, worin der Gehalt an in Arbeit verwandelbarer Energie, an Spannkraft oder, wie Helmholtz sagt, an freier Energie möglichst gering ist. Aus diesem Grunde erfolgen derartige Reactionen sehr oft unmittelbar beim Zusammenkommen der betreffenden Körper. Ein Beispiel dafür haben wir bereits kennen gelernt; Antimon und Chlor vereinigen sich sofort zu Chlorantimon (s. S. 3). Gewöhnlich bedarf es jedoch eines äusseren Anstosses, durch Wärme, Electricität, Licht, um die Reaction einzuleiten, wofür schon mehrere Beispiele angeführt worden sind. Wir haben dies als eine Art von Auslösung der chemischen Spannkraft zu betrachten; ein Theil der Moleküle, der physikali-

sehen Individuen, muss erst in die Atome, die chemischen Individuen, gespalten, der Zusammenhang der Atome im Molekül zum wenigsten gelockert werden. Wenn aber auf diese Weise die Reaction an einer Stelle des Gemenges eingeleitet worden ist, dann geht sie meist von selbst weiter und verläuft, je nach der entwickelten Wärmemenge, mit grösserer oder geringerer Lebhaftigkeit, die sich bis zur Explosion steigern kann, wie bei der Bildung von Wasser oder Chlorwasserstoff aus den Elementen.

Die Substanzen, die unter Aufnahme von Wärme aus ihren Elementen entstehen, wie Jodwasserstoff und Chlorstickstoff, enthalten mehr freie Energie, mehr Spannkraft, wie ihre Muttersubstanzen und sind daher weniger beständig, wie deren Mischung. Sie können aus den Elementen ohne gleichzeitige Zufuhr von Energie nicht entstehen; hier genügt es nicht, die Reaction einzuleiten, sondern es muss fortwährend Energie zugeführt werden; andernfalls hört die chemische Einwirkung auf.

Die Zerlegung der Verbindungen in ihre Elemente vollzieht sich thermisch in entgegengesetzter Weise wie ihre Bildung. War diese von Wärmeentwicklung begleitet, so erfolgt die Zerlegung unter Aufnahme von Wärme (Energie), verlangt fortdauernde Energiezufuhr, verläuft nur allmählich, nie explosionsartig und ist durch das entgegengesetzte Vereinigungsbestreben der Zersetzungsproducte begrenzt (vgl. Dissociation des Wassers). Wie jeder Uebergang eines Systems aus einem stabilen Zustand in einen weniger stabilen, erfordert auch die Zerlegung einer solchen Verbindung einen Aufwand an Arbeit. Die Verbindungen dagegen, die wie Jodwasserstoff und Chlorstickstoff, unter Wärmeaufnahme entstanden sind, zerfallen gewöhnlich leicht und vollständig in ihre Elemente; das System geht dadurch in einen stabileren Zustand über. Um eine solche Zersetzung einzuleiten, genügt oftmals ein äusserer Anstoss; sie geht dann von selbst weiter und steigert sich wohl auch bis zur Explosion. Viele der hierher gehörigen Körper sind explosiv; einige davon, wie Chloroxyd und Jodstickstoff, explodiren schon bei einer Berührung oder beim Erwärmen; andere bedürfen dazu einer stärkeren Erschütterung. So zersetzen sich Stickstoffoxyd, Acetylen und Cyan unter Explosion, wenn man in ihnen eine geringe Menge von Knallquecksilber entzündet.

Je nachdem bei den chemischen Reactionen Wärme entwickelt oder absorbiert wird, bezeichnet man sie als exothermische oder endothermische; die ersten auch als solche mit positiver, die anderen als solche mit negativer Wärmetönung.

Die Wärmetönung ist kein Maass für die Affinität der sich

vereinigenden Elemente. Selbst ein scheinbar so einfacher chemischer Vorgang, wie die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff, ist das Ergebniss einer Anzahl von chemischen und physikalischen Theilvorgängen, die ihrerseits von theils positiver, theils negativer Wärmetönung begleitet sind — Spaltung der Moleküle in die Atome, Verbindung verschiedenartiger Atome zu Molekülen; Condensation des Wasserdampfs. Die von uns beobachtete Wärmemenge stellt nur die algebraische Summe all dieser Wärmetönungen dar.

Wenn an dem chemischen Vorgang mehr wie zwei Elemente, mehrere zusammengesetzte Substanzen betheilt sind, so ist die Deutung der ihn begleitenden Wärmetönung noch schwieriger. Die Mehrzahl dieser Reactionen verläuft nach dem Grundsatz der grössten Wärme-Entwicklung, wonach aus einem gegebenen System von Körpern, ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie, dasjenige neue entstehen soll, bei dessen Bildung die grösste Wärmemenge entwickelt wird (Berthelot). Allgemeine Gültigkeit kommt indessen diesem Satze nicht zu; weder fügen sich ihm alle Thatsachen, noch lässt er sich vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie aus rechtfertigen; vielmehr tritt an seine Stelle das Entropie-Princip (Gibbs, Helmholtz). Bei der Besprechung der thermochemischen Verhältnisse der einzelnen Körpergruppen wird hierauf näher eingegangen werden.

Grundzüge der Krystallographie.

Die festen homogenen Körper sind zusammengesetzt aus kleinsten Theilchen, Molekülen, die wir uns entweder unregelmässig gelagert oder in regelmässiger Weise netzförmig angeordnet vorstellen. Im ersten Fall heissen sie amorph — sie zeigen nach allen Richtungen gleiche physikalische Eigenschaften, — andernfalls krystallisirt — sie zeigen nach allen parallelen Richtungen ein gleiches, nach verschiedenen Richtungen dagegen im Allgemeinen ein verschiedenes physikalisches Verhalten.

Bei den krystallisirten Körpern ordnen sich nun die Moleküle in der Weise an, dass sich an alle Theilchen neue gleichartig, schichtenweise anlagern. Die Schichten stellen Ebenen — Krystallflächen — dar, deren Richtung von der Natur der Moleküle abhängt; bei chemisch von einander verschiedenen Krystallen werden also auch die Richtungen dieser Ebenen verschiedene sein.

Die Gesammtheit der einen krystallisirten Körper begrenzenden Krystallflächen bildet die Krystallform, die für jede krystalli-

sirende chemische Verbindung eine bestimmte sein muss. Dabei kann die Form und Ausdehnung der einzelnen Krystallflächen wechseln; die Winkel aber, welche die Flächen miteinander bilden, bleiben unverändert.

Drei oder mehr Flächen, die sich in parallelen Kanten schneiden, nennt man eine Zone; die Richtung, welcher die Kanten parallel gehen, heisst Zonenaxe.

Die meisten Krystalle können wir uns durch Ebenen derart getheilt denken, dass jeder Krystallfläche auf der einen Seite eine solche auf der anderen Seite entspricht, die denselben Winkel mit der durchschneidenden Ebene bildet. Eine solche Ebene nennt man Symmetrieebene; die Senkrechte dazu heisst Symmetrieaxe.

Die Symmetrieverhältnisse sind nun bei den einzelnen Krystallen verschieden, indem dieser eine höhere Symmetrie — mehr Symmetrieebenen — aufweist, als ein anderer. Die Gesamtheit aller Krystallformen mit einer gleichen Anzahl von Symmetrieebenen bildet ein Krystallsystem.

Unter den Symmetrieebenen unterscheidet man zweierlei Arten. Die Krystalle besitzen nämlich zum Theil eine oder mehrere Symmetrieebenen, denen mehrere Symmetrieaxen parallel gehen, die man, ohne die Krystallform zu ändern, mit einander vertauschen kann. Derartige Symmetrieaxen werden gleichwerthige genannt, und die Symmetrieebenen, denen sie parallel gehen, Haupt-Symmetrieebenen, die Senkrechten dazu Hauptaxen.

Nach ihren Symmetrieverhältnissen unterscheidet man sechs Krystallsysteme:

- I. Das reguläre oder tesserale System, mit 3 Haupt-Symmetrieebenen und 6 Symmetrieebenen.
- II. Das hexagonale System, mit 1 Haupt-Symmetrieebene und 6 Symmetrieebenen.
- III. Das quadratische oder tetragonale System, mit 1 Haupt-Symmetrieebene und 4 Symmetrieebenen.
- IV. Das rhombische System, mit 3 Symmetrieebenen.
- V. Das monokline System, mit 1 Symmetrieebene.
- VI. Das triklone System, ohne Symmetrieebene.

I. Das reguläre Krystallsystem. Das reguläre System besitzt drei aufeinander senkrecht stehende Haupt-Symmetrieebenen und sechs gewöhnliche Symmetrieebenen. Es bilden also die Normalen — Senkrechten — zu den drei Haupt-Symmetrieebenen — die drei Hauptaxen — ein rechtwinkeliges Coordinatensystem (Fig. 1), und auf dieses werden sämtliche Krystallformen des

regulären Systemes bezogen. Die drei Hauptaxen werden somit zu Krystallaxen, die Symmetrieebenen zu Axenebenen.

Die Lage einer Fläche im Raume ist gegeben durch drei Punkte auf den Krystallaxen, deren Abstände von dem Durchschnittspunkte der Axen die Parameter der Fläche genannt werden.

1. Der speciellste Fall ist nun der, dass eine Fläche die drei im regulären Systeme gleichwerthigen Axen in gleichen Abständen vom Durchschnittspunkte schneidet, so dass also die Parameter gleich sind. Man kann daher das Parameterverhältniss für diese Fläche ausdrücken durch (da die drei Axen gleichwerthig sind, können sie mit dem gleichen Buchstaben bezeichnet werden):

$$a : a : a.$$

Die Symmetrieverhältnisse bedingen, dass dieselbe Fläche in allen acht Oktanten des Axensystems oder Axenkreuzes in gleicher Weise auftritt. So entsteht eine von acht gleichseitigen Dreiecken ungeschlossene Form, welche Oktaëder genannt wird, und nach der Bezeichnungsweise von Naumann das Zeichen oder „Symbol“ O erhält (Fig. 2).

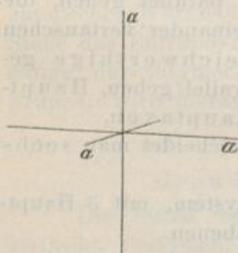


Fig. 1.

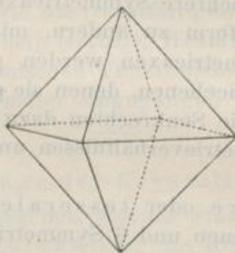


Fig. 2.

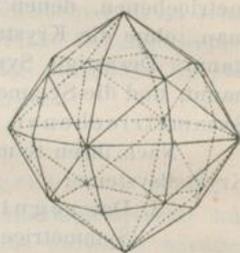


Fig. 3.

2. Der allgemeinste Fall dagegen ist der, dass die drei Parameter sämmtlich ungleich sind und dem Verhältnisse entsprechen:

$$a : na : ma.$$

Die Zahlen n und m werden die Coëfficienten der Parameter genannt und sind erfahrungsgemäss rationale (und im Allgemeinen einfache) Zahlen, welche, da der kleinste Parameter mit a bezeichnet wird, grösser als 1 sein müssen und theoretisch alle Werthe zwischen 1 und ∞ annehmen können.

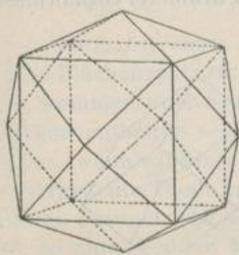
Da die Axen gleichwerthig sind, somit jede den Werth a , na und ma erhalten kann, so erhalten wir durch alle möglichen Vertauschungen der Parameter in jedem der acht Oktanten sechs aus

congruenten ungleichseitigen Dreiecken bestehende Flächen. Die ganze Form wird demnach begrenzt von achtundvierzig Flächen und deswegen Achtundvierzigflächner oder Hexakisoktaëder genannt und mit dem Symbole mOn bezeichnet, wobei nach Ueberkunft der grössere Werth m vor, der kleinere n hinter O gesetzt wird, z. B. $3O\frac{3}{2}$ (Fig. 3), $4O2$, etc.

3. Wenn m seinen Grenzwert ∞ erhält, während n eine endliche Zahl darstellt, so ändert sich das obige Parameterverhältniss in folgender Weise:

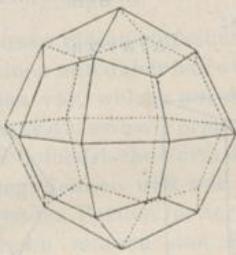
$$a : na : \infty a$$

das heisst, die Fläche schneidet zwei Axen in ungleichen Abständen und ist der dritten Axe parallel. Die so entstehende Form wird von 24 gleichschenkeligen Dreiecken umschlossen und Tetrakis-hexaëder oder Pyramidenwürfel genannt; ihr Symbol ist ∞On , z. B. $\infty O2$ (Fig. 4).



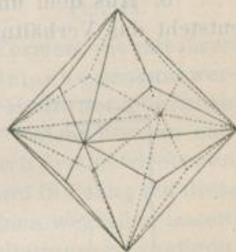
∞O_2

Fig. 4.



$2 O_2$

Fig. 5.



$2 0$

Fig. 6.

4. Sind zwei Parameter gleich, so sind zwei Fälle zu unterscheiden, indem die beiden gleichen Parameter entweder grösser oder kleiner als der dritte sein können.

Sind beide grösser, so ergibt sich das Parameterverhältniss:

$$a : ma : ma.$$

In jedem Oktanten entstehen drei Flächen — Vierecke mit je zwei gleichen an einander stossenden Seitenpaaren (die gegenüberliegenden Seiten sind ungleich). Dieser Vierundzwanzigflächner wird Ikositetraëder genannt und erhält das Symbol mOm . Das gewöhnlichste und besonders am Granat häufig auftretende Ikositetraëder ist $2O2$ (Fig. 5).

6. Sind die beiden gleichen Parameter kleiner als der dritte, so drückt sich das Verhältniss aus durch:

$$a : a : ma.$$

Es entstehen wiederum in jedem Oktanten drei Flächen, die

aber in diesem Falle gleichschenkelige Dreiecke darstellen. Diese drei Dreiecke bilden gleichsam eine dreiseitige Pyramide auf jeder Oktaëderfläche, weshalb man die so entstehende Form Pyramidenoktaëder oder Triakisoktaëder nennt. Das Symbol ist mO ; (Fig. 6 = 20).

7. Erhält in den beiden zuletzt erwähnten Fällen in seinen Grenzwert ∞ , so erhalten wir im ersten Falle das Parameterverhältniss:

$$a : \infty a : \infty a.$$

Jede Fläche schneidet somit eine Axe und ist den beiden anderen Axen parallel, das heisst sie ist parallel einer Haupt-Symmetrieebene oder Axenebene. Da es nur drei solcher Ebenen giebt, so muss diese Form aus drei auf einander senkrecht stehenden Flächenpaaren bestehen. Diese Form ist der Würfel oder das Hexaëder, mit dem Symbole $\infty O \infty$ (Fig. 7).

8. Aus dem unter Nr. 6 angegebenen Parameterverhältnisse entsteht das Verhältniss:

$$a : a : \infty a.$$

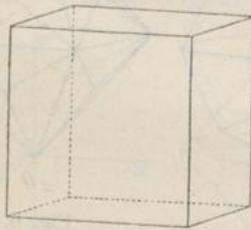

 $\infty O \infty$

Fig. 7.

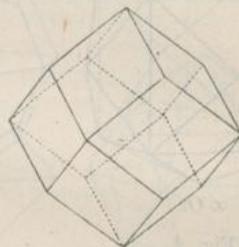

 ∞O

Fig. 8.

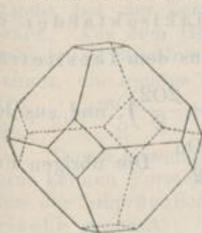
Die Flächen schneiden zwei Axen in gleichen Abständen und sind der dritten Axe parallel. Es entsteht eine von zwölf Rhomben umschlossene Form, das Rhombendodekaëder oder einfach Dodekaëder genannt, deren Symbol ∞O ist (Fig. 8).

Die Lage der Flächen entspricht den sechs gewöhnlichen Symmetrieebenen des regulären Systemes.

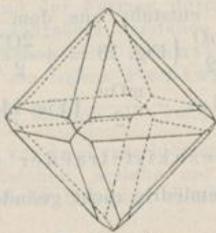
Mit diesen sieben angeführten Formen sind alle möglichen Fälle des Verhältnisses der drei Parameter erschöpft. Die Formen selbst trennen sich in zwei Gruppen, nämlich in solche, deren eine unbegrenzte Anzahl denkbar ist — Achtundvierzigflächner und die drei Vierundzwanzigflächner, — und in solche, deren nur eine möglich ist — Oktaëder, Hexaëder und Dodekaëder.

In den meisten Fällen treten nun diese einfachen Formen

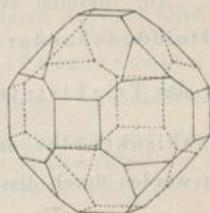
in Verbindung miteinander an den Krystallen auf und bilden sogenannte Krystalcombinationen, deren Mannigfaltigkeit eine überaus grosse ist. Solche häufig vorkommenden Combinationen sind dargestellt in Fig. 9: Oktaëder O mit Hexaëder $\infty O \infty$; Fig. 10: Oktaëder O mit Dodekaëder ∞O ; und Fig. 11: Dodekaëder ∞O mit Hexaëder $\infty O \infty$ und Oktaëder O .



$O, \infty O \infty$
Fig. 9.



$O, \infty O$
Fig. 10.



$\infty O, \infty O \infty, O$
Fig. 11.

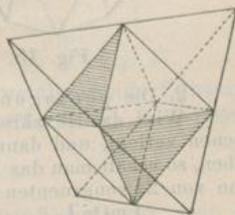
Hemiëdrieen. Ausser diesen einfachen Formen, die mit ihrer vollen Flächenzahl erscheinen und daher holoëdrische genannt werden, kommen auch Formen vor, welche nur die Hälfte der möglichen Flächen enthalten — hemiëdrische Formen. Solche Formen entstehen, wenn wir uns eine holoëdrische Form durch Symmetrieebenen in congruente Theile zerlegt denken und von zwei in Bezug auf diese Ebenen symmetrisch liegenden Theilen immer einen wegfallen lassen. Die so entstehenden Formen müssen den Bedingungen genügen, dass jede Symmetrieaxe auf beiden Seiten in gleichen Abständen vom Mittelpunkte auf gleich vielen Flächen geschnitten wird, und dass diese Flächen mit einander und mit der Symmetrieaxe gleiche Winkel einschliessen.

Aus jeder holoëdrischen Form können natürlich zwei hemiëdrische Formen entstehen, die sich durch ihre Stellung von einander unterscheiden und entweder congruent, oder symmetrisch sind; letztere lassen sich durch keine Aenderung der Stellung zur Congruenz bringen, und werden enantiomorphe Formen genannt.

Im regulären System sind drei Arten von Hemiëdrieen möglich:

1. Die tetraëdrische Hemiëdrie.

Denkt man sich das Oktaëder durch die drei Haupt-Symmetrieebenen in acht congruente Theile zerlegt, und lässt von diesen die abwechselnden (in Fig. 12 durch Schraffirung für die Vorder-Seite des Krystalles bezeichneten) Oktanten wegfallen, die bleibenden vier durch



$+ O$
Fig. 12.

Fortwachsen sich zum Schneiden bringen, so entsteht eine von vier gleichseitigen Dreiecken umschlossene Form, das Tetraëder, welches, da es der Halbfächer des Oktaëders ist, mit $\frac{O}{2}$ bezeichnet wird, und zwar, wenn der rechte obere Oktant bestehen bleibt, mit $+\frac{O}{2}$, wenn derselbe in Wegfall kommt, mit $-\frac{O}{2}$.

Auf dieselbe Weise entsteht aus dem Triakisoktaëder das Deltoiddodekaëder $\pm \frac{mO}{2}$ (Fig. 13 = $+\frac{2O}{2}$); aus dem Ikositetraëder das Triakistetraëder $\pm \frac{mOm}{2}$ (Fig. 14 = $+\frac{2O2}{2}$); und aus dem Hexakisoktaëder das Hexakistetraëder $\pm \frac{mOn}{2}$. Die übrigen Formen werden durch diese Hemiëdrie nicht geändert.

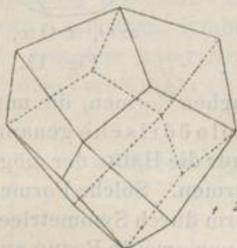


Fig. 13.

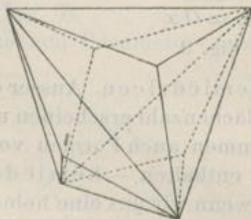


Fig. 14.

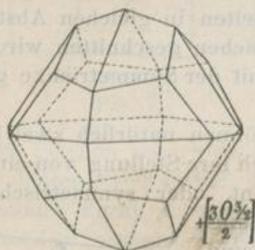


Fig. 15.

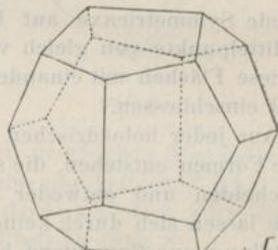


Fig. 16.

2. Die pentagonale oder paralleleflächige Hemiëdrie.

Wird das Hexakisoktaëder durch die sechs gewöhnlichen Symmetrieebenen zerlegt, und dann in derselben Weise verfahren, wie vorher angegeben, so erhält man das Dyakisdodekaëder oder Diploëder (Fig. 15), eine von 24 congruenten unregelmässigen Vierecken begrenzte Form, deren Symbol $\pm \left[\frac{mOn}{2} \right]$ zum Unterschiede von dem Hexakistetraëder in [] eingeschlossen geschrieben wird. Von den übrigen Formen liefert nur noch das Tetrakishexaëder eine hemiëdrische Form; aus demselben entsteht

das Pentagondodekaëder $\pm \left[\frac{\infty 0 n}{2} \right]$, (Fig. 16 = $+\left[\frac{\infty 0 2}{2} \right]$). Dasselbe wird von 12 Fünfecken umschlossen, welche 4 gleiche Seiten und eine längere besitzen.

3. Die plagiëdrische Hemiëdrie.

Diese letzte der drei möglichen Hemiëdrien des regulären Systems entsteht bei der Zerlegung der Formen durch sämtliche 9 Symmetrieebenen. Aus dem Hexakisoktaëder entstehen so durch Auswahl aller abwechselnden einzelnen Flächen zwei enantiomorphe Vierundzwanzigflächner, ein rechtes und ein linkes Pentagon-Ikositetraëder, $\frac{mOn}{2}r$ und $\frac{mOn}{2}l$; dagegen bleiben alle anderen Formen unverändert.

Durch Anwendung von zwei verschiedenen Hemiëdrien auf dieselbe Form können Formen entstehen, welche nur den vierten Theil der Flächen der ursprünglichen Form besitzen; solche Formen werden tetartoëdrische genannt.

II. Das hexagonale Krystallsystem.

Das hexagonale System besitzt eine Haupt-Symmetrieebene und sechs gewöhnliche Symmetrieebenen. Die letzteren stehen alle auf der Haupt-Symmetrieebene senkrecht und schneiden sich untereinander unter Winkeln von 30° . Je drei abwechselnde, mithin unter Winkeln von 60° sich schneidende Symmetrieebenen sind gleichwerthig. Die Normale zur Haupt-Symmetrieebene, zugleich die gemeinsame Durchschnittslinie der übrigen sechs Symmetrieebenen ist die Hauptaxe, und wird bei der Betrachtung der Krystalle zur Vertikalaxe (c) genommen, wobei also die Haupt-Symmetrieebene eine horizontale Lage erhält. Die Durchschnittslinien von drei gleichwerthigen Symmetrieebenen mit der Haupt-Symmetrieebene werden als Nebenaxen angenommen und mit a bezeichnet (Fig. 17). Die in der Zeichnung Fig. 17 punktierten Linien entsprechen den Durchschnittslinien der drei anderen unter sich gleichwerthigen Symmetrieebenen mit der Haupt-Symmetrieebene; sie werden Zwischenaxen genannt.

Das Verhältniss der Nebenaxe zur Hauptaxe „a:c“ ist für jede hexagonal krystallisirende Substanz ein bestimmtes¹⁾, aber nicht rationales, z. B. für Quarz = 1:1,0999, für Kalkspath = 1:0,8543.

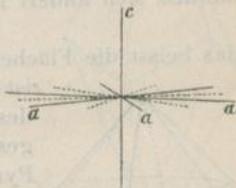


Fig. 17.

¹⁾ Dies gilt natürlich nur für eine bestimmte Temperatur, denn bei einem Temperaturwechsel muss sich auch das Verhältniss a:c ändern, da die thermische Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe eine andere ist, wie in der Richtung der Nebenaxen.

1. Die Grundform dieses Systemes ist die hexagonale Pyramide (Fig. 18), begrenzt von 12 congruenten gleichschenkeligen Dreiecken, von denen je 6 an den beiden Enden der Vertikalaxe zusammenstossen. Die Flächen schneiden zwei Nebenaxen in gleichem Abstände vom Durchschnittspunkte der Axen und die Vertikalaxe, und sind der dritten Nebenaxe parallel. Das Parameterverhältniss ist demnach:

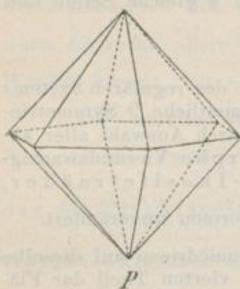


Fig. 18.

$$a : a : \infty a : c = P.$$

Die hexagonale Pyramide besitzt zweierlei Kanten, 12 den Enden der Vertikalaxe zulaufende, — Polkanten, — und 6 in der Haupt-Symmetrieebene liegende — Basis-kanten oder Randkanten.

2. Es sind nun an demselben Krystalle eine ganze Reihe hexagonaler Pyramiden denkbar, welche sich nur durch die Länge der Vertikalaxe unterscheiden, deren Parameterverhältniss sich also ausdrücken lässt durch:

$$a : a : \infty a : mc = mP$$

wobei m einen rationalen Werth besitzt, z. B. $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 2, 3 etc.

3. Die Endglieder dieser Reihe werden diejenigen sein, wo m entweder den Werth 0 erhält, d. h. es resultirt eine Fläche, welche mit der Haupt-Symmetrieebene zusammenfällt und Basis (= oP) genannt wird.

4. Oder m erhält den Werth ∞ , so dass das Parameterverhältniss sich ändert in:

$$a : a : \infty a : \infty c = \infty P$$

das heisst die Flächen liegen parallel der Vertikalaxe. Diese Form ist das hexagonale Prisma. Die Combination desselben mit der Pyramide ist in Fig. 19 dargestellt. Dieses Prisma sowohl, wie die Reihe der Pyramiden mP werden Formen erster Ordnung genannt.

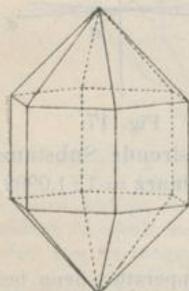
 $P, \infty P$

Fig. 19.

5. Schneidet eine Fläche ausser der Vertikalaxe zwei auf einander folgende Nebenaxen in ungleichen Abständen, so wird das Parameterverhältniss für dieselbe lauten:

$$na : a : ra : mc = mPn.$$

(Der Werth der dritten Nebenaxe ist durch die beiden anderen gegeben, indem $r = \frac{n}{n-1}$).

Die Form, welche sich hieraus ergibt, ist die dihexagonale Pyramide, welche von 24 Dreiecken begrenzt wird, von denen je 12 in den Enden der Vertikalaxe zusammenstossen. (Fig. 20.)

6. Erhält n den Werth 2, so resultirt wieder eine hexagonale Pyramide, welche sich von der hexagonalen Pyramide erster Ordnung nur durch die Stellung unterscheidet (sie ist gegen die erstere um 30° gedreht), mit dem Parameterverhältnisse:

$$2a : a : 2a : mc = mP_2.$$

7. Wird $m = \infty$, so erhalten wir das hexagonale Prisma:

$$2a : a : 2a : \infty c = \infty P_2.$$

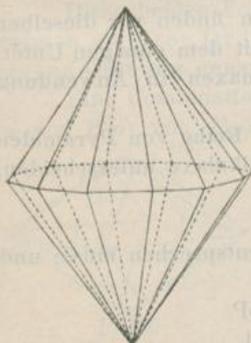
Diese Formen werden Formen zweiter Ordnung genannt.

Von den Hemiëdrien des hexagonalen Systems ist die wichtigste die rhomboëdrische Hemiëdrie. Aus der hexagonalen Pyramide geht durch Ausfallen der abwechselnden Flächen oben und unten das Rhomboëder hervor, $\pm \frac{P}{2}$ bzw. $\pm \frac{mP}{2}$ oder der Kürze halber mit $\pm R$ bzw.

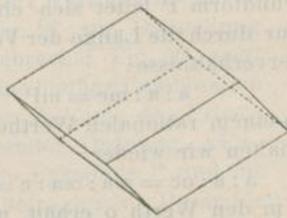
$\pm mR$ bezeichnet. (Fig. 21.) Die rhomboëdrische Hemiëdrie auf die dihexagonale Pyramide angewendet liefert das Skalenoëder $\pm \frac{mP_n}{2}$, welches

von 12 ungleichseitigen Dreiecken begrenzt wird, von denen je 6 in den Enden der Vertikalaxen sich schneiden. Die Randkanten liegen aber bei dieser Form nicht, wie bei der hexagonalen Pyramide, in einer Ebene, sondern gehen, wie bei dem Rhomboëder zickzackförmig auf und nieder. (Fig. 22.) Bemerkenswerth ist, dass die rhomboëdrisch-hemiëdrischen Formen des hexagonalen Systemes in der Natur weit häufiger vorkommen als die holoëdrischen,

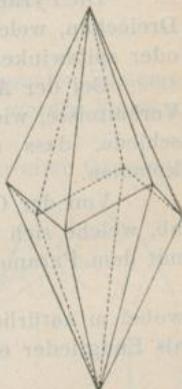
was Veranlassung dazu gegeben hat, dieselben auch als ein besonderes Krystallsystem (das rhomboëdrische) zu behandeln.



mP_n
Fig. 20.



R
Fig. 21.



$m\frac{P_n}{2}$
Fig. 22.

Seltener ist die pyramidale Hemiëdrie, welche aus der dihexagonalen Pyramide eine hexagonale Pyramide dritter Ordnung hervorgehen lässt (Apatit).

Von hexagonal-tetartoëdrisch krystallisirenden Substanzen ist besonders der Quarz erwähnenswerth.

III. Das tetragonale oder quadratische Krystallsystem.

Wie das hexagonale, so ist auch das tetragonale Krystallsystem ausgezeichnet durch eine Haupt-Symmetrieebene, auf welcher vier unter je 45° sich schneidende gewöhnliche Symmetrieebenen senkrecht stehen. Von den letzteren sind je zwei auf einander senkrecht stehende gleichwerthig, und die Durchschnittslinien zweier gleichwerthiger Symmetrieebenen mit der Haupt-Symmetrieebene werden als Nebenaxen (a), die Normale zur Haupt-Symmetrieebene als Hauptaxe (c) der Krystallformen angenommen. Demnach besteht das Axensystem des tetragonalen Systems aus drei auf einander senkrecht stehenden Axen (Fig. 23), von denen zwei gleichwerthig sind, während die dritte, die Vertikalaxe, für jeden einzelnen tetragonal krystallisirenden Körper zu jenen in einem bestimmten nicht rationalen Verhältnisse steht.

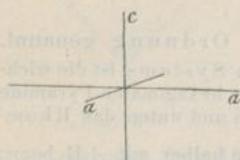


Fig. 23.

Die Grundform dieses Systemes ist die tetragonale Pyramide, deren Flächen die Nebenaxen in gleichen Abständen schneiden und deren Spitzen in den Endpunkten der Vertikalaxe liegen.

Das Parameterverhältniss für diese Form ist demnach:

$$a : a : c = P.$$

Die Pyramide (Fig. 24) wird begrenzt von 8 gleichschenkeligen Dreiecken, welche je nach der Lage der Vertikalaxe stumpfwinkelige oder spitzwinkelige Dreiecke sein können.

Bei der Ableitung der übrigen Formen finden wir dieselben Verhältnisse, wie im hexagonalen Systeme, mit dem einzigen Unterschiede, dass dort drei, hier zwei Nebenaxen in Anwendung kommen.

Von der Grundform P leitet sich eine Reihe von Pyramiden ab, welche sich nur durch die Länge der Vertikalaxe unterscheiden, mit dem Parameterverhältnisse:

$$a : a : mc = mP,$$

wobei m natürlich einem rationalen Werthe entsprechen muss; und als Endglieder erhalten wir wieder:

$$a : a : oc = \infty a : \infty a : c = oP$$

die Basis, wenn m den Werth o erhält, und

$$a : a : \infty c = \infty P,$$

das tetragonale Prisma, wenn $m = \infty$ (Fig. 25, Combination von Prisma und Pyramide).

Werden die Nebenaxen in verschiedenen Abständen geschnitten, so ergibt sich das allgemeine Parameterverhältniss:

$$a : na : mc = mPn,$$

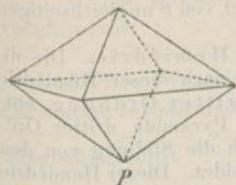
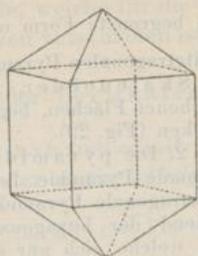
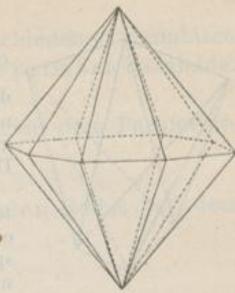


Fig. 24.



$\infty P, P$
Fig. 25.



$m P n$
Fig. 26.

welchem die ditetragonale Pyramide entspricht. (Fig. 26.) Wird $m = \infty$, so resultirt das ditetragonale Prisma:

$$a : na : \infty c = \infty P n.$$

Ein specieller Fall ist der, dass n den Werth ∞ erhält, mithin das Parameterverhältniss lautet:

$$a : \infty a : c = P \infty$$

oder allgemein:

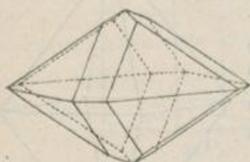
$$a : \infty a : m c = m P \infty.$$

Dieses liefert wieder eine tetragonale Pyramide, deren Flächen die Vertikalaxe und eine Nebenaxe schneiden, dagegen der zweiten Nebenaxe parallel liegen. Das Endglied ist ein tetragonales Prisma mit dem Parameterverhältnisse:

$$a : \infty a : \infty c = \infty P \infty.$$

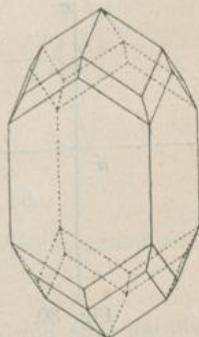
Diese beiden Formen werden wie im hexagonalen Systeme Formen zweiter Ordnung, die vorher erwähnten werden Formen erster Ordnung genannt.

Eine Combination der Pyramide erster und zweiter Ordnung (P und $P \infty$) mit gleicher Vertikalaxe ist in



$P, P \infty$
Fig. 27.

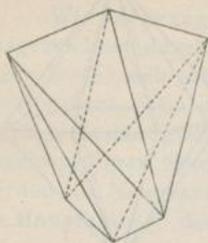
Fig. 27 zur Darstellung gebracht; Fig. 28 zeigt eine häufige Combination des Zirkons, das Prisma zweiter Ordnung $\infty P \infty$, die Pyramide P und die ditetragonale Pyramide $3P_3$.



$\infty P \infty, P, 3P_3$
Fig. 28.

Die Hemiëdrien des tetragonalen Systemes sind:

1. Die sphenoidische Hemiëdrie. Diese angewendet auf die tetragonale Pyramide liefert das Sphenoid, eine dem Tetraëder des regulären Systemes ähnliche, von vier gleichschenkeligen Drei-



$$m \frac{P}{2} n$$

Fig. 29.

ecken begrenzte Form mit dem Symbole $\pm \frac{P}{2}$. Aus der ditetragonalen Pyramide entsteht das tetragonale Skalenohöcker, gleichsam ein Sphenoïd mit gebrochenen Flächen, begrenzt von 8 ungleichseitigen Dreiecken (Fig. 29).

2. Die pyramidale Hemiëdrie. Die ditetragonale Pyramide liefert nach dieser Hemiëdrie eine tetragonale Pyramide dritter Ordnung, entsprechend der hexagonalen Pyramide dritter Ordnung, welche sich nur durch die Stellung von den anderen Pyramiden unterscheidet. Dieser Hemiëdrie folgen die Krystalle des wolframsauren Kalkes (Scheelit), des wolframsauren und molybdänsauren Bleies (Scheelbleispath und Wulfenit), des Erythroglucin. Andere hemiëdrische sowie tetartoëdrische Formen sind bisher nicht an Krystallen aufgefunden worden.

IV. Das rhombische Krystallsystem.

Das rhombische System besitzt drei aufeinander senkrecht stehende ungleichwerthige Symmetrieebenen. Die Normalen dazu bilden demnach ein rechtwinkeliges Coordinatensystem, auf welches, als Axensystem, sämtliche Formen des rhombischen Krystallsystems bezogen werden. Da die Symmetrieebenen ungleichwerthig sind, so sind auch die Axen ungleichwerthig, keine kann mit einer anderen vertauscht werden, ohne die Gestalt des Krystalles zu ändern.

Die drei Parameter bilden nun für jede Substanz ein bestimmtes Verhältniss: $a : b : c$ und zwar ist es gleichgültig, welche der drei Axen als Vertikalaxe angenommen wird. Ist aber eine der drei gewählt, so wird nach

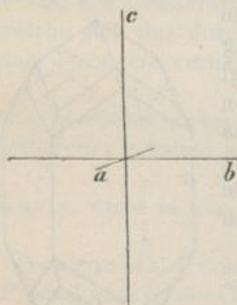


Fig. 30.

Uebereinkunft von den beiden anderen die längere mit b als Makro-Axe, die kürzere mit a als Brachy-Axe bezeichnet (Fig. 30). Man pflegt im Allgemeinen $b = 1$ zu setzen und darnach die (irrationalen) Werthe von a und c zu bestimmen, welche z. B. für Schwefel $0,8130 : 1 : 1,9039$ sind.

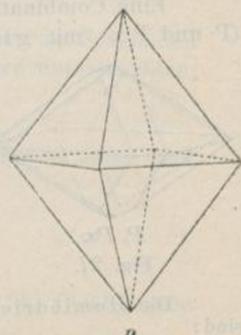


Fig. 31.

Zur Grundform wählt man die rhombische Pyramide, deren Flächen die Axen in dem Verhältnisse $a : b : c = P$ schneiden (Fig. 31).

Man nennt diese Pyramide, welche für die verschiedenen rhombisch krystallisirenden Substanzen verschieden ist, die primäre Pyramide. Von dieser leiten sich ab:

1. Die Pyramiden der Vertikalreihe mit dem Parameterverhältnisse:

$$a : b : mc = mP.$$

2. Die Pyramiden der makrodiagonalen Reihe, mit dem Parameterverhältnisse:

$$a : nb : c = Pn$$

oder allgemein:

$$a : nb : mc = mPn.$$

3. Die Pyramiden der brachydiagonalen Reihe, mit dem Parameterverhältnisse:

$$na : b : c = Pn$$

bezw.

$$na : b : mc = mPn$$

wobei m und n rationale Zahlen darstellen.

Die Endglieder der Pyramiden der Vertikalreihe erhält man, wenn man für m die Werthe 0 und ∞ einsetzt; im ersteren Falle resultirt die Basis:

$$a : b : oc = \infty a : \infty b : c = oP,$$

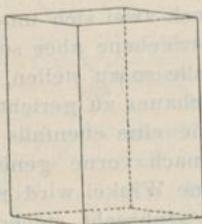
im zweiten Falle das primäre Prisma:

$$a : b : \infty c = \infty P \text{ (Fig. 32).}$$

Aus den Pyramiden der makrodiagonalen Reihe ergibt sich, wenn $n = \infty$, das Makrodoma:

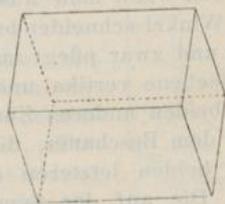
$$a : \infty b : c = P \infty \text{ (Fig. 33) bzw. } a : \infty b : mc = mP \infty$$

eine der Makroaxe parallel laufende prismatische Form.



$\infty P,$

Fig. 32.



$P \infty$

Fig. 33.

Lässt man auch für m den Werth ∞ eintreten, so erhält man das Parameterverhältniss:

$$a : \infty b : \infty c = \infty P \infty,$$

das heisst, die Flächen schneiden die Brachyaxe, und sind parallel der Makro- und Vertikalaxe. Dieses parallele Flächenpaar heisst das Makropinakoid.

Ebenso liefern die Pyramiden der brachydiagonalen Reihe die Brachydomen:

$$\infty a : b : c = P\infty \text{ (Fig. 34) bzw. } \infty a : b : c : mc = mP\infty$$

und das Brachypinakoïd:

$$\infty a : b : \infty c = \infty P\infty.$$

Der in Fig. 35 dargestellte Olivinkrystall ist eine Combination der meisten angeführten Formen, nämlich:

$$oP, P, \infty P, P\infty, P\infty, \infty P\infty, \infty P\infty.$$

Im rhombischen Systeme ist nur eine Hemiëdrie möglich, welche aus der rhombischen Pyramide das rhombische Sphenoïd entstehen lässt, ebenso wie im tetragonalen System das tetragonale Sphenoïd aus der tetragonalen Pyramide entsteht. Jede rhombische Pyramide liefert zwei Sphenoïde $\pm \frac{mP}{2}$, welche enantiomorphe Formen sind.

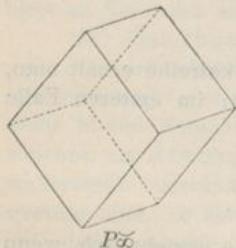


Fig. 34.

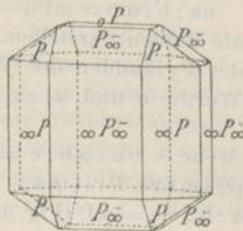


Fig. 35.

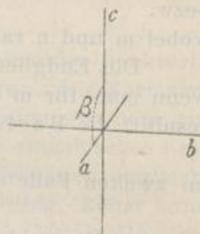


Fig. 36.

V. Das monokline Krystallsystem.

Das monokline System besitzt nur eine Symmetrieebene. Zu Axenebenen wählt man ausser dieser noch zwei sich unter einem schiefen Winkel schneidende, zur Symmetrieebene aber senkrechte Flächen; und zwar pflegt man die Krystalle so zu stellen, dass die Symmetrieebene vertikal und auf den Beschauer zu gerichtet steht; von den beiden anderen Ebenen steht die eine ebenfalls vertikal, quer vor dem Beschauer, die dritte ist nach vorne geneigt; der von den beiden letzteren eingeschlossene Winkel wird mit β bezeichnet. Die auf der Symmetrieebene senkrecht stehende Axe heisst Ortho- oder auch Symmetrie-Axe (b); die Durchschnittsline der beiden vertikalen Ebenen ist die Vertikalaxe (c), die der Symmetrieebene mit der nach vorne geneigten Ebene ist die Klinoaxe (a). (Fig. 36.)

Zu einer Fläche, welche die Axen vorne in dem Verhältnisse $a : b : c$ schneidet, gehört der Symmetrie wegen nur noch eine zweite vordere Fläche; es entsteht somit eine aus zwei parallelen Flächenpaaren bestehende prismatische Form, welche man als Hemipyra-

mide bezeichnet und zwar als negative $-P$, während die positive $+P$ die Axen in demselben Verhältnisse auf der Rückseite schneidet (Fig. 37).

Aus diesen beiden Hemipyramiden leiten sich nun folgende Formen ab:

1. Hemipyramiden der Vertikalreihe mit dem Verhältnisse:

$$a : b : mc = \pm mP.$$

2. Hemipyramiden der klinodiagonalen Reihe:

$$na : b : c = \pm Pn$$

bezw.

$$na : b : mc = \pm mPn.$$

3. Hemipyramiden der orthodiagonalen Reihe:

$$a : nb : c = \pm Pn$$

bezw.

$$a : nb : mc = \pm mPn.$$

Wird $m = \infty$, so erhalten wir aus mP das primäre Prisma ∞P , aus mPn die klinodiagonalen Prismen ∞Pn , und aus mPn die orthodiagonalen Prismen ∞Pn , aus welchen sich, wenn $n = \infty$ das Klinopinakoïd (die Symmetrieebene) $\infty P\infty$ und das Orthopinakoïd $\infty P\infty$ ableiten.

Wird $m = 0$, so erhalten wir die Basis

$$\infty a : \infty b : c = 0P.$$

Die Endglieder der Hemipyramiden der klinodiagonalen Reihe sind, wenn $n = \infty$, die Klinodomen $P\infty$ bzw. $mP\infty$; die der Hemipyramiden der orthodiagonalen Reihe die Orthodomen $P\infty$ bzw. $mP\infty$, wobei wieder positive und negative Orthodomen zu unterscheiden sind.

Eine Combination verschiedener monokliner Formen (∞P , $\infty P\infty$, $0P$, $P\infty$, $\pm P\infty$, $\pm P\infty$, P) ist in der Abbildung eines Orthoklaskrystalles Fig. 38 dargestellt.

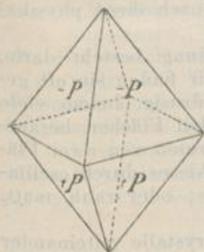


Fig. 37.

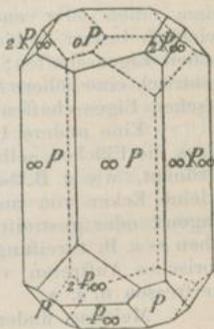


Fig. 38.

VI. Das trikline Krystallsystem.

Zu Axenebenen werden drei beliebige Krystallflächen gewählt, denen die Axen a (Brachydiagonale), b (Makrodiagonale), c (Vertikalaxe) entsprechen. Die Axen stehen alle schiefwinkelig zu einander und zwar wird der Winkel zwischen b und c mit α , zwischen a und c mit β , zwischen a und b mit γ bezeichnet (Fig. 39). Da keine Symmetrieebene vorhanden ist, so bildet jedes parallele

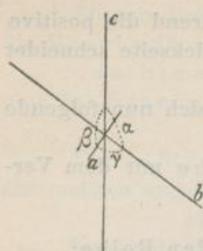


Fig. 39.

Flächenpaar eine Krystallform, so dass also eine die drei Axen in dem Verhältniss $a : b : c$ schneidende Pyramide aus vier verschiedenen Krystallformen besteht, welche, wie Fig. 40 zeigt, mit P' , P , P_1 , P_2 bezeichnet werden. Hiervon leiten sich alle Formen ebenso wie im monoklinen

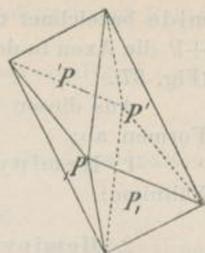


Fig. 40.

Systeme ab, mit der Abweichung, dass hier noch der Unterschied zwischen rechts und links zu beobachten ist.

In der Natur kommen jedoch die Krystalle fast nie so regelmässig ausgebildet vor, wie sie in den obigen Abbildungen dargestellt sind. Gewöhnlich sind sie nach einer oder mehreren Richtungen mehr oder weniger gestreckt, wodurch die Flächen ein und derselben Form in Bezug auf ihre räumliche Ausdehnung ungleich werden und der ganze Krystall verzerrt erscheint. Eine solche Verzerrung beeinflusst aber niemals die Lage der Flächen gegen die Axen; die Winkel, welche die Flächen miteinander bilden, bleiben dadurch unverändert, sofern die Temperatur die gleiche ist. Es ist daher die Messung der Flächenwinkel mittelst des Goniometers das einzige Mittel, um complicirte Krystallcombinationen zu entziffern; doch genügt auch dieses Mittel nicht in allen Fällen, um die Zugehörigkeit zu dem einen oder anderen Krystallsysteme mit Sicherheit zu bestimmen; vielfach bedarf es hierzu auch einer genauen Untersuchung der physikalischen Eigenschaften; denn es kommt vor, dass Krystalle scheinbar geometrisch eine höhere Symmetrie entwickeln, als ihnen nach ihren physikalischen Eigenschaften zukommt.

Eine andere Unregelmässigkeit in der Ausbildung besteht darin, dass die Flächen selbst nicht eben und glatt sind. Wir finden sie oft gekrümmt, wie z. B. beim Diamant und Dolomitspath; drusig, indem viele kleine Ecken von anders orientirten Krystallen aus den Flächen herausragen; oder gestreift, bei häufig abwechselndem Auftreten von zwei Flächen — z. B. Streifung der Würfelflächen des Schwefelkieses durch oscillatorisches Auftreten von einem Pentagondodekaëder —; oder rauh, matt, zerfressen u. s. w.

Meistens finden wir auch zwei oder mehrere Krystalle miteinander verwachsen, und zwar kann diese Verwachsung eine unregelmässige oder eine regelmässige sein. Bei letzter stehen die Krystalle entweder in paralleler Stellung zu einander und man nennt dies Parallelverwachsung; oder sie sind nicht parallel, aber nach einer ganz bestimmten Gesetzmässigkeit verwachsen. Solche Verwachsungen werden Zwillinge genannt. Die Gesetzmässigkeit besteht darin, dass die beiden einen Zwilling bildenden Krystalle in Bezug auf eine krystallonomisch mögliche Ebene, die Zwillingsebene, symmetrisch zu einander stehen. Die umstehende Fig. 41 bietet ein Beispiel eines solchen Zwillingkrystalles. Zwei Oktaëder, oder vielmehr hier zwei halbe Oktaëder, sind in Bezug auf eine Oktaëderfläche symmetrisch. Solche Zwillinge bilden z. B. der Spinell und das

Magneteisen. Die Ebene, womit die beiden Individuen verwachsen sind, heisst die Verwachsungsebene; es ist diese nicht nothwendig zugleich auch die Zwillingsebene, sondern zwei Krystalle können in Bezug auf eine Ebene zu einander symmetrisch und mit einer anderen Ebene verwachsen sein, wie es z. B. bei vielen sogenannten Karlsbader Zwillingen des Orthoklases der Fall ist, wobei das Klinopinakoïd die Verwachsungsebene und das Orthopinakoïd die Zwillingsebene ist.

Es können nun auch die Krystalle über die Verwachsungsebene hinaus beiderseitig fortwachsen; es entstehen dann sogenannte Durchkreuzungs- oder Penetrations-Zwillinge.

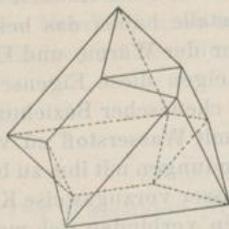


Fig. 41.

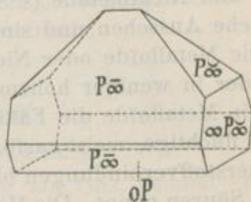


Fig. 42.

Eine verhältnissmässig seltene Erscheinung beobachtet man bei den Krystallen einiger Substanzen, nämlich eine verschiedenartige Ausbildungsweise an den beiden entgegengesetzten Enden einer Axe. Man nennt diese Erscheinung Hemimorphismus. Ein Beispiel liefert der rhombisch krystallisirende Struvit (Magnesium-Ammoniumphosphat $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$), siehe Fig. 42. Am oberen Ende der Vertikalaxe treten die beiden Domen P_∞ und ∞P_∞ auf, am unteren nur das Doma P_∞ und die Basis oP . Dieselbe Erscheinung zeigen auch Turmalin, Kieselzinkerz, Rohrzucker u.s.w.

Substanzen, welche verschiedenartig in demselben oder in zwei oder drei verschiedenen Systemen krystallisiren, nennt man dimorph, trimorph. Die Titansäure TiO_2 z. B. findet sich in der Natur in Krystallen des quadratischen Systemes als Anatas und Rutil und in solchen des rhombischen Systemes als Brookit (siehe auch Schwefel).

Verschiedene Substanzen, die in gleichen oder sehr ähnlichen demselben Krystallsystem angehörigen Formen krystallisiren, nennt man isomorph (vergl. Isomorphismus).

Wasserstoff und die Nichtmetalle.

Eintheilung der Elemente.

Gewöhnlich theilt man die Elemente in zwei Klassen ein, in Metalle und Nichtmetalle (s. S. 4). Die Metalle haben das bekannte metallische Aussehen und sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität; die Metalloïde oder Nichtmetalle zeigen diese Eigenschaften nicht, oder in weniger hohem Grade. In chemischer Beziehung besitzen die Metalloïde die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden und flüchtige, meist gasförmige Verbindungen mit ihm zu bilden; ihre Sauerstoffverbindungen bilden mit Wasser vorzugsweise Körper, die man Säuren nennt. Die Metalle dagegen verbinden sich meistens nicht mit Wasserstoff und jedenfalls nicht zu flüchtigen Verbindungen; ihre Sauerstoffverbindungen bilden mit Wasser vorzugsweise die sogenannten Basen. Ferner werden die Verbindungen der Metalle mit den Nichtmetallen durch den galvanischen Strom stets derart zerlegt, dass das Metall am elektronegativen, das Nichtmetall dagegen am elektropositiven Pol ausgeschieden wird. Demnach sind die Metalle mehr elektropositiver, basischer — die Metalloïde dagegen elektronegativer, säurebildender Natur. Eine scharfe Grenze lässt sich jedoch zwischen Metallen und Metalloïden nicht ziehen. Es giebt Elemente, wie z. B. das Antimon, die ihrem Aeusseren nach als Metalle erscheinen, in chemischer Beziehung sich aber durchaus wie Metalloïde verhalten. Andererseits nähert sich der Wasserstoff, ein gasförmiges Element, in seinem chemischen Verhalten durchaus den Metallen.

Es ist daher richtiger, die Elemente nach ihren chemischen Eigenschaften in einzelne natürliche Gruppen einzutheilen. Die beste Eintheilung aller Elemente beruht auf dem Gesetze der Periodicität, wonach die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen *periodische Functionen der Atomgewichte* darstellen. Wir werden auf das periodische System später näher eingehen; dasselbe liegt auch diesem Lehrbuche zu Grunde; ihm entsprechend betrachten wir die Elemente nach einzelnen natürlichen Gruppen, deren Glieder ein ähnliches chemisches Verhalten zeigen. Die ersten dieser Gruppen, die fast alle sogenannten Metalloïde umfassen, sind folgende:

Fluor	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff	Bor
Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium	
Brom	Selen	Arsen		
Jod	Tellur	Antimon		

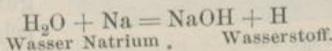
Der Wasserstoff gehört zu keiner dieser Gruppen; den metalloïden und metallischen Charakter in sich vereinigend, bildet er gleichsam den Typus aller Elemente, wesshalb er auch zuerst abgehandelt wird. Das Bor, das ebenfalls zu den Metalloïden gerechnet wird, steht vereinzelt, weicht in seinem chemischen Verhalten etwas von den Metalloïden ab und bildet den Uebergang zu den metallischen Elementen Beryllium und Aluminium.

Wasserstoff.

Atom: H = 1. Molekül: H₂ = 2.

Der Wasserstoff (Hydrogenium), ein Gas, kommt in freiem Zustande auf der Erdoberfläche nur selten vor. Dagegen findet er sich in bedeutenden Mengen in der Photosphäre der Sonne und anderer Fixsterne. Chemisch gebunden findet er sich hauptsächlich im Wasser und in den meisten Substanzen vegetabilischen und animalischen Ursprungs. Schon im 16. Jahrhundert wurde er von Paracelsus beobachtet, aber erst 1766 von Cavendish als eigenthümliche Luftart erkannt und brennbare Luft genannt; Lavoisier zeigte dann 1783, indem er Wasserdampf durch glühendes Eisen zersetzte, dass der Wasserstoff ein Bestandtheil des Wassers und dieses eine chemische Verbindung der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff ist.

Darstellung. Der Wasserstoff kann leicht aus dem Wasser gewonnen werden. Einige Metalle entziehen dem Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff. So z. B. Kalium und Natrium, die äusserst heftig auf Wasser unter Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs einwirken. Zur Ausführung des Versuchs unwickelt man ein Stück Natrium mit Drahtnetz und bringt es mittelst einer Zange unter die Mündung eines mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgekehrten gläsernen Cylinders (Fig. 43). Alsbald entwickeln sich stürmisch Gasblasen von Wasserstoff, die das Wasser verdrängen und sich im Cylinder ansammeln. Die Reaction zwischen Natrium und Wasser wird durch folgende chemische Gleichung ausgedrückt:



Der Körper NaOH, welcher Aetznatron oder Natriumhydroxyd genannt wird, bleibt im überschüssigen Wasser gelöst.

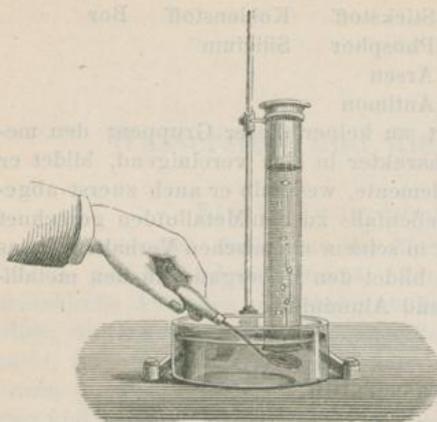
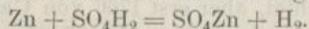


Fig. 43.

Andere Metalle zer-
setzen das Wasser erst bei
erhöhter Temperatur. Zur
Zerlegung des Wassers
durch Eisen lässt man
Wasserdämpfe durch eine
Röhre streichen, die mit
Eisenspähnen gefüllt und
in einem Ofen zur Roth-
glut erhitzt ist. Das Ei-
sen entzieht hierbei dem
Wasser den Sauerstoff, sich
mit ihm verbindend; der
frei werdende Wasserstoff
wird über Wasser in einem
Cylinder aufgesammelt.

Ebenso, aber bei viel nie-
derer Temperatur, wirkt gepulvertes Magnesium auf Wasserdampf
ein [Berl. Ber. (1893) 26, I, 59].

Gewöhnlich gewinnt man im Laboratorium den Wasserstoff
durch Einwirkung von Zink auf Salzsäure oder Schwefelsäure. Die
Reaction mit Schwefelsäure verläuft nach folgender Gleichung:



Schwefelsäure Zinksulfat.

In eine Flasche (Fig. 44) bringt man gekörntes Zink (erhalten durch
Eingiessen von geschmolzenem Zink in Wasser), setzt den doppelt

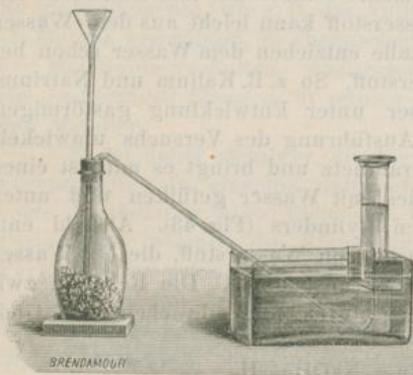


Fig. 44.

durchbohrten Kork ein
und giesst dann durch
die Trichterröhre Schwe-
felsäure hinzu, die mit
ungefähr 3 Volumen
Wasser verdünnt ist.
Als bald beginnt die Gas-
entwicklung; der durch
das Gasableitungsrohr
entweichende Wasser-
stoff wird über Wasser
aufgefangen. Der so
gewonnene Wasserstoff
zeigt, in Folge einer
geringen Beimengung
fremder Substanzen, einen schwachen Geruch; um ihn zu reinigen,

leit
in

ame
+ H
ten
oder

den
zu r
solch
In d
art

feuc
sie
den
Aet

In e
unu
sind
kön
sch
eine
von
(Fig
ver
b, i
drit
ner
die
für
ler
Tu
gie
ver
erf
ste
wo
run
Wa
we
ma
Tu
so
Wa
au
hö
wi

leitet man ihn durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, die sich in einer sog. Waschflasche befindet (s. u.).

Ganz reinen Wasserstoff gewinnt man durch Erhitzen von ameisen-saurem Kalium mit Kaliumhydroxyd: $\text{CHO}_2\text{K} + \text{KOH} = \text{CO}_2\text{K}_2 + \text{H}_2$; für technische Zwecke erhitzt man Calciumhydroxyd (gelöschten Kalk) mit Zink oder Eisen: $\text{CaO}_2\text{H}_2 + \text{Zn} = \text{CaO} + \text{ZnO} + \text{H}_2$, oder mit Kohle (Anthracit): $2\text{CaO}_2\text{H}_2 + \text{C} = \text{CaCO}_3 + \text{CaO} + 2\text{H}_2$.

Das Reinigen und Trocknen der Gase. Um die Gase von den Stoffen, die bei ihrer Entwicklung möglicherweise mitgerissen werden, zu reinigen, leitet man sie durch Waschflaschen, die mit Wasser oder solchen Flüssigkeiten gefüllt sind, welche die Beimengungen aufnehmen. In den folgenden Abbildungen werden Waschflaschen verschiedener Bauart veranschaulicht werden.

Die sich aus einer wässerigen Flüssigkeit entwickelnden Gase sind feucht, d. h. sie enthalten Wasserdampf. Um sie zu trocknen, leitet man sie durch Gefäße oder Röhren, die mit hygroskopischen (wasseranziehenden) Körpern gefüllt sind (s. Fig. 51, S. 46); als solche dienen Chlorcalcium, Aetzkalk, Schwefelsäure u. a.

Apparate zum Entwickeln und Aufsammeln der Gase. In dem Fig. 44 abgebildeten Apparate geht die Wasserstoffentwicklung ununterbrochen vor sich, so lange noch Zink und Schwefelsäure vorhanden sind. Um stets nach Belieben über die Gasentwicklung verfügen zu

können, bedient man sich verschiedener Apparate, unter denen einer der gebräuchlichsten der von Kipp ist. Derselbe besteht (Fig. 45) aus zwei mit einander verbundenen Glaskugeln d und b, in deren obere Oeffnung e eine dritte Kugel mit lang ausgezogener Röhre luftdicht eingesetzt ist, die als Trichter und Sammelgefäß für die Säure dient. In die mittlere Kugel bringt man durch den Tubulus e gekörntes Zink und giesst dann in den Kugeltrichter verdünnte Schwefelsäure. Diese erfüllt zuerst die Kugel d und steigt dann in die Kugel b, wo sie mit dem Zink in Berührung kommt; alsbald beginnt die Wasserstoffentwicklung und entweicht das Gas durch e. Schliesst man nun den Hahn in den Tubulus e eingesetzten Glasröhre, so verdrängt das sich entwickelnde Wasserstoffgas die Schwefelsäure aus der Kugel b nach Kugel d und dem Kugeltrichter; in Folge dessen hört die Gasentwicklung auf. Oeffnet man den Hahn, so tritt die Säure wieder in die Kugel b zum Zink, und die Gasentwicklung beginnt auf's

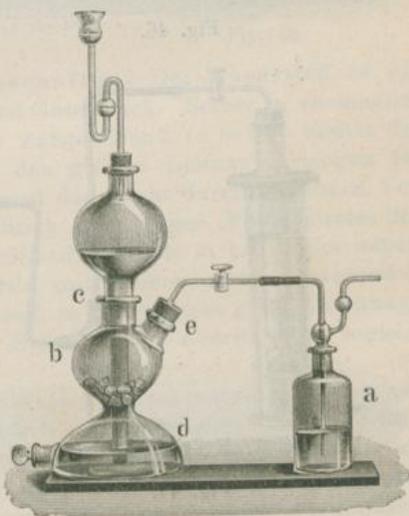


Fig. 45.

Neue. Die Drechsel'sche Waschflasche a enthält Wasser oder conc. Schwefelsäure.

Der etwas complicirte Kipp'sche Apparat wird vortheilhaft durch folgende einfache von De Bray empfohlene Vorrichtung ersetzt (Fig. 46). Man nimmt zwei an ihrem Boden mit Oeffnungen versehene Flaschen; in die Oeffnungen fügt man durch Korke oder Kautschukstopfen zwei Glasröhren ein, die man durch einen Kautschukschlauch verbindet. Die eine

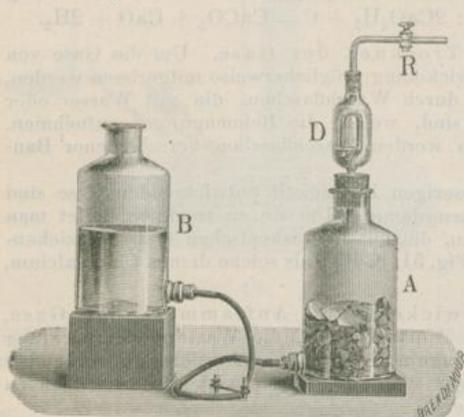


Fig. 46.

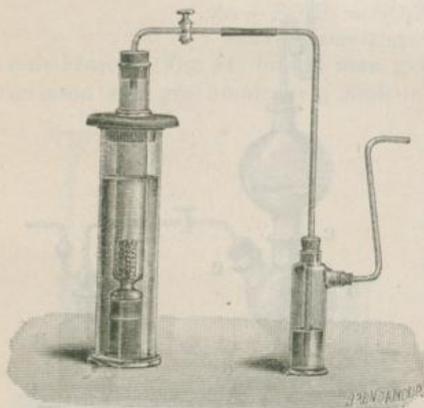


Fig. 47.

Flasche A wird nun mit gekörntem Zink, die andere B mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt; Flasche A ist durch den Hahn R geschlossen. Oeffnet man diesen Hahn, so dringt die Schwefelsäure aus B nach A zum Zink, und die Gasentwicklung beginnt. Schliesst man den Hahn, so verdrängt der sich entwickelnde Wasserstoff die Schwefelsäure aus A nach B, wodurch die Entwicklung aufhört. Das Gefäß D zeigt eine von Kempf vorgeschlagene Form der Waschflasche. Durch Heben und Senken der Flaschen lässt sich die Gasentwicklung schnell regeln. Sehr bequem zur Entwicklung von Gasen ist der Fig. 47 abgebildete Mohr'sche Apparat. In den weiten Cylinder, der die Säure enthält, taucht ein enger, oben durch den Hahn verschliessbarer. Die Substanz, aus der das Gas entwickelt wird (Zink, Marmor), liegt über der Einschnürung des inneren Cylinders; bei geöffnetem Hahn tritt die Säure hinzu und die Gasentwicklung beginnt; wird der Hahn geschlossen, so verdrängt das Gas die Säure wieder aus dem inneren Cylinder.

Zum Ansammeln und Aufbewahren der Gase dienen Gasometer verschiedener Bauart.

In Figur 48 ist der gewöhnlich in den Laboratorien gebrauchte Gasometer (von Pepys) abgebildet und zwar, um die innere Einrichtung ersichtlich zu machen, ein gläserner, während meist solche aus Kupfer- oder Zinkblech Verwendung finden.

Er besteht aus zwei cylinderförmigen Gefässen, einem geschlossenen

und einem offenen, die durch die beiden Röhren a und b mit einander communiciren (die Röhre c dient nur als Stütze). Vor dem Gebrauch wird der Gasometer mit Wasser gefüllt. Man giesst Wasser in das obere Gefäss und öffnet die Hähne a und e; das Wasser fliesst dann durch die bis nahe an den Boden reichende Röhre a in die untere Trommel, während die Luft durch den Hahn e entweicht. Wenn das untere Gefäss mit Wasser gefüllt ist, schliesst man die Hähne e und a (der letzte Rest von Luft kann durch Öffnen des Hahnes b entfernt werden). Um nun den Gasometer mit Gas zu füllen, öffnet man den Deckel des seitlichen Tubulus f und setzt in denselben die Gasableitungsröhre ein; das Gas steigt in den Cylinder, während das Wasser durch den Tubulus abfließt. Wenn der Gasometer gefüllt ist, schliesst man den Deckel f und kann dann, nachdem man in das obere Gefäss Wasser gegossen und den Hahn a geöffnet hat, das Gas beliebig durch e oder b auslassen.

Sehr geeignet zum Aufbewahren und Transportiren von Gasen sind Kautschukschläuche und -säcke.

Physikalische Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Seiner in chemischer Beziehung metallischen Natur entsprechend (s. S. 39), besitzt der Wasserstoff von allen Gasen das grösste Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität. Es wird das leicht durch folgenden Versuch erwiesen. Man leitet durch eine dünne Platinspirale den elektrischen Strom; befindet sich die Spirale in Luft oder einem anderen Gase, so wird sie bald zum Glühen erhitzt, während in einer Atmosphäre von Wasserstoff, in Folge seines grossen Leitungsvermögens, das Leuchten der Spirale nicht eintritt oder sogleich aufhört.

Von allen Gasen ist der Wasserstoff am schwierigsten zu verflüssigen, da er die niedrigste kritische Temperatur (gegen -240°) besitzt, mithin die stärkste Abkühlung verlangt (s. S. 48). Olszewski kühlte Wasserstoff, der unter einem Drucke von 180 Atmosphären stand, auf -220° ab; als hierauf der Druck bis auf 40 Atmosphären erniedrigt wurde, verdichtete sich der Wasserstoff zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit. Angaben Pietet's, wonach sich Wasserstoff zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichten und sogar zum Erstarren bringen lässt, haben sich als irrig erwiesen.

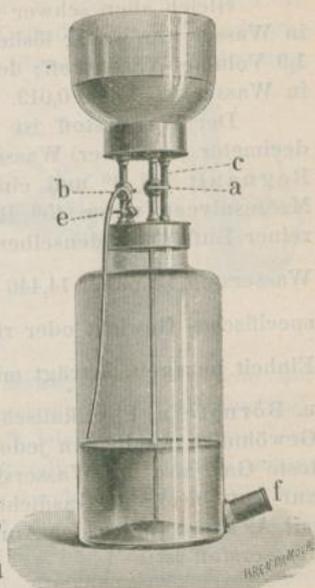


Fig. 48.

Gleich allen schwer verdichtbaren Gasen ist der Wasserstoff in Wasser nur wenig löslich; 100 Volume Wasser lösen bei 14° C. 1,9 Volume Wasserstoff; der Absorptionsefficient von Wasserstoff in Wasser ist daher 0,019.

Der Wasserstoff ist das leichteste aller Gase. Ein Cubikdecimeter (= 1 Liter) Wasserstoff wiegt nach den Bestimmungen von Regnault bei 0° und einem Atmosphärendruck von 760 mm im Meeresniveau unter 45° Breite 0,089551 Gramm, während 1 Liter reiner Luft unter denselben Umständen 1,29306 Gramm wiegt. Der Wasserstoff ist daher 14,44 ($= \frac{1,29306}{0,089551}$) mal leichter als Luft. Sein spezifisches Gewicht oder richtiger seine Gasdichte, auf Luft als Einheit bezogen, beträgt mithin $\frac{1}{14,44} = 0,069255$. [Vergl. Landolt u. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, II. Aufl. (1894), 115.] Gewöhnlich wählt man jedoch bei Angabe der Gasdichte das leichteste Gas, also den Wasserstoff, als Normalgas. Bezeichnet man die auf Luft bezogene Gasdichte mit D, die auf Wasserstoff bezogene mit A, so ist (unter der Annahme, dass Luft 14,44 mal schwerer als Wasserstoff ist):

$$A = D \cdot 14,44 \text{ und } D = \frac{A}{14,44}$$

Während das spezifische Gewicht oder die Dichte eines Gases angiebt, wie viel mal schwerer das Volumen eines Gases wiegt, als das gleich grosse Volumen Wasserstoff (oder Luft) bei Gleichheit von Druck und Temperatur, drückt das spezifische Volumen eines Gases das Volumen von 1 Gramm desselben bei 0° und 760 mm Barometerstand in Cubikcentimetern aus. Bezeichnet man mit a das Gewicht eines Cubikcentimeters Gas (bei 0° und 760 mm Druck), so ist das spezifische Volumen:

$$s = \frac{1}{a}$$

Das spezifische Volumen für Wasserstoff ist demnach 11166,8; d. h. 1 Gramm Wasserstoff nimmt bei 0° und 760 mm Barometerstand 11166,8 Cubikcentimeter (11,1668 Liter) ein. Das spezifische Volumen von Luft ist $\frac{1}{0,00129306} = 773,4$ ccm, von Sauerstoff $\frac{1}{0,00142923} = 699,7$ ccm.

Dass der Wasserstoff leichter als Luft ist, erkennt man daran, dass ein damit gefüllter Ballon von Collodium oder Kautschuk in der Luft emporsteigt. In Folge seines geringen spezifischen Gewichtes lässt sich der Wasserstoff in umgekehrten Ge-

fassen (mit der Mündung nach unten) durch Verdrängung der Luft aufsammeln, und ebenfalls aus einem Cylinder in einen anderen, höher gelegenen überführen, wie das in Figur 49 zur Anschauung gebracht ist; wegen seiner Leichtigkeit steigt der Wasserstoff aus dem schräg gestellten Cylinder in den aufrechten, mit Luft gefüllten, indem er daraus die Luft verdrängt. Eine derartige räumliche Sonderung der Gase in Folge ihrer verschiedenen specifischen Gewichte ist aber nur eine zeitweise, da sie durch Diffusion sich bald mit einander mengen.



Fig. 49.

Wegen seiner Leichtigkeit und Beweglichkeit, welche die kinetische Gastheorie auf die grosse Geschwindigkeit der Gastheiligen zurückführt, dringt der Wasserstoff leichter als andere Gase durch Fugen und poröse Körper und diffundirt leicht durch animalische und vegetabilische Häute, wie auch durch Kautschuk. Näheres über die Diffusion der Gase siehe bei Luft. Auch einige Metalle (wie Eisen, Platin, Palladium) gestatten im glühenden Zustande dem Wasserstoff freien Durchgang, während sie für andere Gase undurchdringlich sind (s. Dissociation des Wassers); es beruht dies theilweise auch auf einer chemischen Anziehung dieser Metalle zum Wasserstoff (s. S. 47).

Chemische Eigenschaften. Der Wasserstoff besitzt die Fähigkeit nach Berührung mit einer Flamme an der Luft zu brennen, wobei er sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und Wasser bildet; daher auch der ihm von Lavoisier gegebene Name *Hydrogenium* (von ἵδωρ, Wasser und γεννάω, ich erzeuge). Seine Flamme ist schwach bläulich und sehr lichtschwach, besitzt aber eine sehr hohe Temperatur. Ein Gemenge von Wasserstoff und Luft verbrennt angezündet mit heftiger Explosion; man muss daher, ehe man Wasserstoff, der sich aus einem mit Luft gefüllten Gefässe entwickelt, anzündet, erst einige Zeit verstreichen lassen, bis alle Luft daraus verdrängt ist; andernfalls würde das Gefäss durch die Explosion zertrümmert werden.

Da der Wasserstoff selbst brennbar ist, so kann er die Verbrennung an der Luft brennbarer Körper nicht unterhalten. Führt man eine brennende Kerze in einen mit Wasserstoff gefüllten umgekehrten Cylinder (Fig. 50), so entzündet sich der Wasserstoff an der Mündung des Cylinders, die Kerze aber verlischt im Wasserstoffgase.

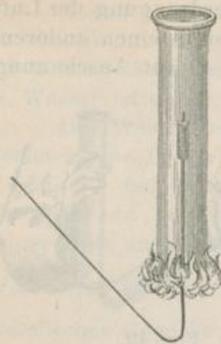


Fig. 50.

Röhre leitet (vgl. S. 41).

Als Produkt der Verbrennung von Wasserstoff in Luft tritt Wasser auf, eine chemische Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff. Um die Bildung von Wasser beim Brennen des Wasserstoffs anschaulich zu machen, lässt man eine Wasserstoffflamme unter einer kalten Glasglocke brennen (Fig. 51); alsbald beschlagen sich die Wände der Glocke mit Feuchtigkeit, welche in Wassertropfen herabrinnt. Um eine Täuschung zu vermeiden, wird das aus der Gasentwicklungsflasche entweichende feuchte Wasserstoffgas zuvor getrocknet, indem man es durch Schwefelsäure oder eine mit Calciumchlorid gefüllte

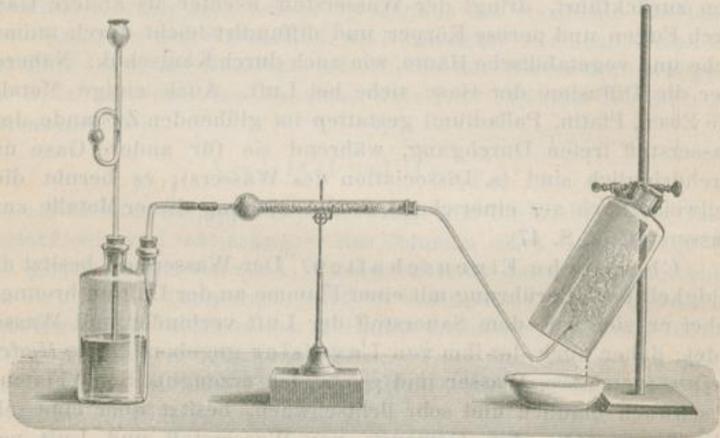


Fig. 51.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Wasserstoff und Sauerstoff ohne Vermittlung eines dritten Körpers, nicht auf einander ein; ihre Vereinigung zu Wasser erfolgt erst bei Rothglut (vgl. S. 16), oder wenn das Gasmengemite mit einer Flamme berührt, vom elektrischen Funken durchschlagen wird. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Vereinigung durch fein vertheiltes Platin oder auch Palladium (Platinschwamm, Palladiumasbest) hervorrufen. Das dazu gehörige schwammige Platin lässt sich durch Glühen von Platinsalmiak erhalten (siehe Platin). Richtet man einen Wasserstoffstrom auf ein Stückchen frisch geglühten Platinschwammes, so ent-

zündet sich der Wasserstoff. Dies beruht auf der Fähigkeit des Platins, den Wasserstoff und den Sauerstoff der Luft auf seiner Oberfläche zu verdichten, wodurch die Reactionsfähigkeit der Gase erhöht wird. (Doebereiner's Zündmaschine.)

Sehr bemerkenswerth ist die Fähigkeit des Metalls Palladium, Wasserstoff zu absorbiren. Das Wasser wird durch den galvanischen Strom, wie später ausführlicher besprochen werden soll, derart zer-
setzt, dass am elektronegativen Pol Wasserstoff, am elektropositiven dagegen Sauerstoff sich ausscheidet. Befestigt man aber an dem elektronegativen Pol ein Stück Palladium in Blech- oder Drahtform, so findet keine Wasserstoffentwicklung statt, sondern aller Wasserstoff wird vom Palladium verschluckt und zwar in einer Menge, deren Volum das 900fache von dem des Palladiums ist. In gleicher Weise wird Wasserstoffgas durch Palladium auch beim Erhitzen auf 100° absorbirt. Hierbei dehnt sich das Palladium aus und wird leichter, behält aber sein metallisches Aussehen; auch seine Zähigkeit und seine Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität sind wenig verändert. Die erhaltene Verbindung von Palladium mit Wasserstoff (Pd_4H_2) verhält sich daher wie eine Legirung zweier Metalle; aus dem specifischen Gewichte der Verbindung lässt sich (nach Graham) berechnen, dass der in ihr verdichtete Wasserstoff das specifische Gewicht von ungefähr 0,62 (Wasser = 1) besitzt, also etwas schwerer ist, als das Metall Lithium. Auch die Metalle Kalium und Natrium absorbiren beim Erhitzen auf $200\text{--}400^{\circ}$ Wasserstoff und bilden Legirungen (Na_4H_2 und K_4H_2), in denen die Dichte des Wasserstoffs ebenfalls 0,62 beträgt. Nach Versuchen von Winkler verbinden sich auch andere Metalle im Momente des Freiwerdens — wenn ihre Oxyde mit Magnesium im Wasserstoffstromer erhitzt werden — mit Wasserstoff; so Baryum, Calcium, Strontium, Yttrium, Lanthan, Cer, Thorium. Diese Thatsachen weisen darauf hin, dass der Wasserstoff den Charakter eines Metalls besitzt, was sich auch aus seinem grossen Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität ergibt. Wir werden in der Folge finden, dass der Wasserstoff seinem ganzen chemischen Verhalten nach den Charakter eines Metalls zeigt, dass er als ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Metall aufzufassen ist.

Verdichtung der Gase.

Kritischer Zustand.

Der Wasserstoff und einige andere Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Grubengas, Stickoxyd) galten bis vor Kurzem

als nicht verdichtbare — permanente — Gase, da es nicht gelungen war, sie zu verflüssigen, obgleich Natterer (1852) hierzu Drucke bis zu 3600 Atmosphären angewandt hatte. Diese negativen Ergebnisse erklären sich durch eine Eigenschaft der Gase bez. Dämpfe, die erst von Andrews (1869) erkannt und als *kritischer Zustand* der Substanz bezeichnet wurde. Jedem Gase ist nämlich eine Temperatur eigen, oberhalb der es durch keinen Druck zu einer von ihm sich scharf trennenden Flüssigkeit verdichtbar ist — die kritische Temperatur. Dies wurde zuerst an der Kohlensäure beobachtet. Unterhalb $30,9^{\circ}$ lässt sie sich durch Anwendung von Drucken von etwa 70 Atmosphären verflüssigen; oberhalb $30,9^{\circ}$ dagegen kann der Druck beliebig gesteigert werden, ohne dass eine Verflüssigung der Kohlensäure wahrnehmbar wird. Andererseits werden alle Flüssigkeiten, wie schon Cagniard de la Tour 1821 nachgewiesen hat, auch unter den stärksten Drucken (in zuge-schmolzenen Röhren) in Dampf verwandelt, wenn sie über eine bestimmte — eben jene kritische Temperatur erhitzt werden (von Mendelejeff als absolute Siedetemperatur bezeichnet). Den Druck, den der Dampf bei der kritischen Temperatur ausübt — durch den er bei einer Erniedrigung der Temperatur sogleich verflüssigt werden würde — nennt man den kritischen Druck; das spezifische Volum (d. h. das Volum der Masseneinheit, s. S. 44) der Flüssigkeit bei ihrem kritischen Druck und ihrer kritischen Temperatur ist das kritische Volum.

Bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck ist das Volum des Gases (oder gesättigten Dampfes) gleich dem Volumen der gleichgrossen Gewichtsmenge Flüssigkeit; ein Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit besteht also im kritischen Zustande nicht mehr. Die Energie der Wärmebewegung der Moleküle übertrifft alsdann an Grösse die der Cohäsionskräfte, die zwischen zwei einander bis zur Berührung genäherten Molekülen ins Spiel treten.

Zur Verflüssigung der Gase muss mithin, ausser einem Druck, noch eine gewisse Temperatur angewandt werden, die niedriger sein muss als die kritische. Hierdurch ist es Cailletet und Pictet (1877) gelungen, fast alle sog. permanenten Gase zu verdichten. Pictet verfuhr in ähnlicher Weise wie Faraday, der verschiedene Gase in geschlossenen Röhren verdichtet hatte (siehe Verdichtung des Chlors, Seite 53. Er entwickelte die Gase in einer starken eisernen Retorte durch Erhitzen (Sauerstoff aus Kaliumchlorat, Wasserstoff aus Natriumformiat) und liess sie sich unter ihrem eigenen Druck in einem mit der Retorte verbundenen

Kupferrohr verdichten. Dieser war mit fester Kohlensäure umgeben, deren Temperatur beim Verdampfen unter der Luftpumpe sich bis auf -140° erniedrigte. Beim Oeffnen eines Hahnes am Kupferrohr entwich das verflüssigte Gas in Form eines flüssigen Strahles, der sich durch Verdunstung rasch auflöste. Cailletet verdichtete die Gase in einer capillaren, mit einem Reservoir versehenen Glasröhre mittelst einer Druckpumpe. Die Abkühlung des stark verdichteten Gases bewirkte er dann in der Weise, dass er durch Oeffnen eines Hahnes das Gas sich rasch entspannen liess; indem das Gas sich ausdehnte und durch Ueberwindung des äusseren Druckes Arbeit leistete, verschwand eine beträchtliche Wärmemenge, die dem Gase entnommen wurde. Hierdurch verflüssigte sich ein Theil des Gases in Form eines dichten Nebels oder kleiner Tröpfchen.

Geeigneter bewirkt man die Verflüssigung des in einer Glasröhre verdichteten Gases durch äussere Abkühlung, indem man feste Kohlensäure oder flüssiges Aethylen unter der Luftpumpe verdunstet; Aethylen erniedrigt seine Temperatur bei einem Druck von 10 mm auf -150° . Hierdurch ist es Wroblewsky und Olszewsky, ferner auch J. Dewar (1883) gelungen, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff dauernd im flüssigen Zustande (als statische Flüssigkeiten) zu gewinnen. Neuerdings hat J. Dewar Luft und Stickstoff sogar in Form weisser Krystallmassen erhalten (Zeitschrift anorg. Chem. (1894) VI, 420). Die zur Verflüssigung des Wasserstoffgases nöthige Temperatur erreicht man durch Verdunsten von flüssigem Sauerstoff oder Stickstoff; jener siedet unter 9 mm Druck bei $-211,4^{\circ}$, dieser unter 4 mm Druck bei -255° . Noch tiefere Temperaturen sind nur durch Verdunstung von flüssigem Wasserstoff erreichbar.

In nachstehender Tabelle sind die kritischen Temperaturen (T) und die kritischen Drucke (P) der schwer verdichtbaren Gase angeführt:

	T	P
Kohlendioxyd CO_2	+ 31°	77 Atm.
Aethylen C_2H_4	+ 10°	51 "
Stickoxyd NO	— 93°	71 "
Grubengas CH_4	— 82°	55 "
Sauerstoff O_2	— 118°	50 "
Kohlenoxyd CO	— 141°	35 "
Stickstoff N_2	— 146°	35 "
Wasserstoff H_2	— 240°	? "
Luft	— 140°	39 "

Man misst die niedrigsten Temperaturen mittelst eines Wasserstoffthermometers oder eines thermoelektrischen Elementes aus Kupfer und Neusilber.

Ausser durch experimentelle Bestimmung lassen sich kritischer Druck, kritische Temperatur und kritisches Volum auch aus den Abweichungen der Gase von Boyle's Gesetz nach einer von van der Waals 1879 entwickelten Theorie berechnen (vgl. unter Luft: das Messen der Gase). Für ein näheres Studium dieser Verhältnisse, das allen jungen Chemikern angelegentlich empfohlen sei, eignen sich besonders die Werke von Ostwald: „Grundriss der allgemeinen Chemie“, 2. Aufl. 1890 und Lothar Meyer: „Grundzüge der theoretischen Chemie“, 2. Aufl. 1893.

Gruppe der Halogene.

Zu dieser Gruppe der Elemente gehören Fluor, Chlor, Brom und Jod. In ihrem chemischen Verhalten sind sie einander sehr ähnlich; sie heissen Halogene oder Salzbildner, weil sie sich mit den Metallen zu salzartigen Körpern vereinigen. Entsprechend ihrer grösseren Wichtigkeit, sollen hier zuerst Chlor, Brom und Jod besprochen werden.

1. Chlor.

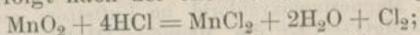
Atom: Cl = 35,37. Molekül: Cl₂ = 70,74.

Das Chlor findet sich in der Natur nicht in freiem Zustande. Da es auf die meisten, besonders auf die organischen, wasserstoffhaltigen Körper mit grosser Heftigkeit einwirkt, indem es Verbindungen mit ihnen oder ihren Bestandtheilen eingeht, so würde es sich, einmal in Freiheit gesetzt, nur ganz vorübergehend darin erhalten können. Die wichtigste seiner Verbindungen ist das Kochsalz oder Steinsalz, das aus Chlor und Natrium besteht.

Das Chlor wurde 1774 in Schweden von Carl Wilhelm Scheele, einem geborenen Stralsunder, entdeckt. Es wurde für einen zusammengesetzten Körper gehalten, bis es 1809 durch die Franzosen Gay-Lussac und Thénard, ganz bestimmt aber erst 1810 durch den Engländer Humphry Davy für ein Element erklärt wurde.

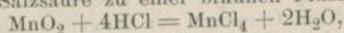
Darstellung. Zur Gewinnung des freien Chlors erwärmt man ein Gemenge von Braunstein (Mangansuperoxyd) und wässriger Salzsäure in einem Kolben (Fig. 52), der mit einer sogenannten Welter'schen Sicherheitsröhre versehen ist, die zur Ausgleichung des Gasdruckes dient. Das entweichende gasförmige Chlor wird in einer Woulff'schen Flasche durch Wasser gewaschen, um es von mitgerissener Salzsäure zu befreien, und dann über Wasser auf-

gefangen. Die Reaction zwischen Mangansuperoxyd (MnO_2) und Salzsäure (HCl) erfolgt nach der chemischen Gleichung:

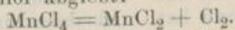


das Manganchlorür ($MnCl_2$) bleibt im Wasser gelöst.

Bei niederer Temperatur löst sich das Mangansuperoxyd ohne Chlor-entwicklung in der Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit auf:



die dann beim Erwärmen Chlor abgibt:



Die Entwicklung des Chlors geht gleichmässiger vor sich, wenn man eine Mischung von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure verwendet.

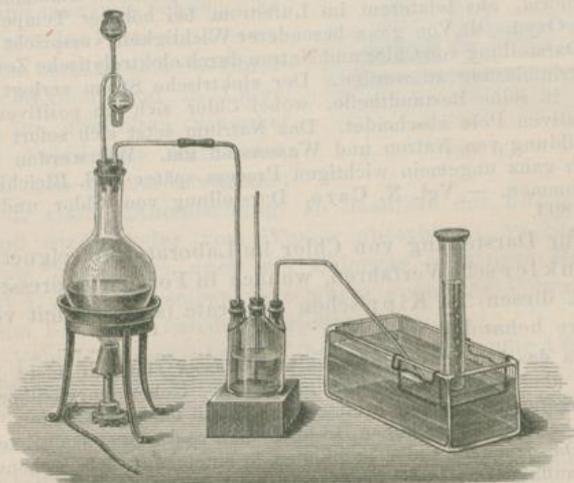


Fig. 52.

Aus den beiden zuletzt genannten bildet sich die Salzsäure (neben saurem schwefelsaurem Natrium) im Apparat selbst: $NaCl + SO_4H_2 = HCl + SO_4NaH$, und wirkt dann auf das Mangansuperoxyd ein. Man verwendet eine Mischung von 5 Th. Braunstein (90procentig) mit 11 Th. Kochsalz und eine solche von 14 Th. concentrirter Schwefelsäure und 7,5 Th. Wasser [Klason, Berl. Ber. 23 (1890), 330]. Diese zweite Methode ist für das Laboratorium zweckmässiger; die erste Methode dagegen (Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein) wird in der Technik als die billigere vorgezogen. Das dabei als Nebenproduct erhaltene Manganchlorür führt man nach dem Process von Weldon wieder in Mangansuperoxyd über (siehe dieses). Andere technische Verfahren zur Darstellung von Chlor beruhen auf der Ausscheidung von Chlor aus Salzsäure oder Chlormetallen (besonders Chlorcalcium und Chlormagnesium) durch den Sauerstoff der Luft bei höherer Temperatur. Auf diese Weise verwerthet man chlorhaltige Nebenproducte der Sodaindustrie, Mutterlaugen der Meersalinen und Stassfurter Endlaugen.

1) Nach Deacon-Hurter leitet man Salzsäure mit Luft gemengt, bei

370–400° über poröse Körper (Ziegelsteine), die mit Kupferchlorid oder Kupfersulfat getränkt sind. 2) Nach Weldon-Pechiney wird Magnesiumchlorid bezw. Magnesiumoxychlorid im Luftstrom auf ca. 1000° erhitzt: $MgCl_2 + O = MgO + Cl_2$; die Magnesia (MgO) wird durch Lösen von Salzsäure von Neuem in Magnesiumchlorid verwandelt. 4) Nach Solvay wird Chlornatrium oder Chlormagnesium mit Kieselsäure oder Thon im Luftstrom erhitzt: $CaCl_2 + SiO_2 + O = CaOSiO_2 + Cl_2$. 4) Nach Reychler-de Wilde wird ein Gemenge von Magnesiumchlorid, Manganchlorür und Mangansulfat bei ca. 520° mit heisser Luft behandelt, bis die Chlorentwicklung nachgelassen hat, und dann durch Salzsäure zur ursprünglichen Zusammensetzung zurückgebracht, wobei sich gleichfalls Chlor entwickelt. 5) Nach Mond lässt man Salmiakdampf auf Nickeloxyd oder Oxyde anderer Metalle einwirken und erhält zuerst Ammoniak und das Metallchlorid, aus letzterem im Luftstrom bei höherer Temperatur Chlor und das Oxyd. 6) Von ganz besonderer Wichtigkeit verspricht die gleichzeitige Darstellung von Chlor und Natron durch elektrolytische Zerlegung von Chlornatriumlösung zu werden. Der elektrische Strom zerlegt das Chlornatrium in seine Bestandtheile, wobei Chlor sich am positiven, Natrium am negativen Pole abscheidet. Das Natrium setzt sich sofort mit Wasser unter Bildung von Natron und Wasserstoff um. Wir werden auf diesen technisch ganz ungemein wichtigen Process später (vgl. Bleichkalk, Soda) zurückkommen. — Vgl. N. Caro, Darstellung von Chlor und Salzsäure, Berlin 1893.

Zur Darstellung von Chlor im Laboratorium eignet sich sehr das Winkler'sche Verfahren, wonach in Formen gepresster Chlorkalk (s. diesen) im Kipp'schen Apparate (s. S. 41) mit verdünnter Salzsäure behandelt wird.

Da das Chlorgas sich in kaltem Wasser ziemlich leicht löst, muss man es über warmem Wasser auffangen. Ueber Quecksilber kann es nicht aufgefangen werden, weil es sich damit leicht verbindet. Will man ganz trockenes Chlorgas haben, so leitet man es durch concentrirte Schwefelsäure. Das trockene Chlor kann man in einem aufwärts stehenden leeren Gefässe auffangen; das Chlorgas verdrängt daraus die leichtere Luft.

Physikalische Eigenschaften. Das Chlor ist ein gelbgrünes Gas (daher sein Name, von *χλωρός*), von durchdringendem, erstickendem Geruch. Seine Gasdichte auf Wasserstoff = 1 bezogen beträgt 35,37, auf Luft = 1 bezogen ist sie daher $\frac{35,37}{14,44} = 2,45$ (vgl. S. 44). 1 Liter Chlor wiegt bei 0° und 760 mm Druck unter 45° C. geographischer Breite im Meeresniveau 3,16742 g. Es verdichtet sich bei 15° C. unter dem Druck von 57 Atmosphären (bei –40° C. schon unter gewöhnlichem Druck) zu einer gelben Flüssigkeit, die bei –33,6° siedet. Neuerdings wird durch Druck und Abkühlung verflüssigtes Chlor in der Technik verwendet [vgl. Knietsch, Ann. Chem. 259 (1890) 100]. Das flüssige Chlor besitzt bei seinem Siedepunkte das specifische Gewicht 1,5575. Bei –102° erstarrt es zu einer gelben, krystallinischen Masse. Die

kritische Temperatur des Chlors liegt bei 146° , der kritische Druck beträgt 93,5 Atmosphären. Die Verdichtung des Chlors lässt sich leicht auf folgende Weise bewirken — wie das zuerst von Faraday ausgeführt worden. In den zugeschmolzenen Schenkel einer knieförmig gebogenen Glasröhre (Fig. 53) bringt man Krystalle von Chlorhydrat ($\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, siehe unten) und schmilzt dann auch den andern Schenkel zu. Den gefüllten Schenkel taucht man in ein Wasserbad, den andern kühlt man mit Schnee. Erhitzt man nun das Wasserbad etwas über 30° , so zersetzt sich das Chlorhydrat in Wasser und in Chlor, das sich im gekühlten Schenkel zu einer Flüssigkeit verdichtet. Kühlt man den vorerst erwärmten Schenkel in einer Kältemischung, so destillirt das flüssige Chlor zurück und wird wieder vom Wasser absorbiert. An Stelle des Chlorhydrats kann man auch mit Chlorgas gesättigte Holzkohle anwenden; 1 Volum derselben verschluckt gegen 200 Volume Chlor, die sie beim Erwärmen wieder abgibt.



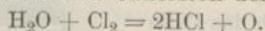
Fig. 53.

Ein Volum Wasser absorbiert bei 20° C. 2 Volume Chlor, bei 10° 2,5 Volume. Die wässrige Chlorklösung heisst *Chlorwasser*, (*Aqua chlorata*), besitzt fast alle chemischen Eigenschaften des freien Chlors und wird daher häufig im Laboratorium an Stelle des gasförmigen Chlors angewandt. Kühlt man gesättigtes Chlorwasser unter 0° ab, so scheiden sich gelbe, schuppenförmige Krystalle von Chlorhydrat aus, welche die Formel ($\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$) haben; man betrachtet diesen Körper als eine Verbindung von Chlor mit Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich diese Verbindung wieder in Wasser und Chlor.

Chemische Eigenschaften. Das Chlor verbindet sich direct mit allen Grundstoffen, ausgenommen Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, deren Chlorverbindungen nur auf Umwegen zu erhalten sind. Es vereinigt sich mit den meisten Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu salzähnlichen Chlormetallen. Dünnes Blattkupfer (unächtes Blattgold), gepulvertes Antimon oder Arsen verbinden sich mit trockenem Chlor unter Feuererscheinung; auch Phosphor entzündet sich in einer Chloratmosphäre.

Ebenso lebhaft vereinigt sich Chlor mit Wasserstoff. Die Verbindung erfolgt unter heftiger Explosion, wenn ein Gemenge

aus gleichen Raumtheilen beider Gase dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird (*Chlorknallgas*). Im zerstreuten Tageslicht ist die Einwirkung nur eine allmähliche; im Dunkeln findet sie gar nicht statt. Der Verlauf dieser Reaction und zugleich die Gesetze der chemischen Lichtwirkung sind von Bunsen und Roscoe in einer Reihe berühmter Abhandlungen untersucht worden [Poggend. Ann. d. Physik, Bd. 100, 101, 108 (1857—1859)]. Auch gegen Verbindungen des Wasserstoffs äussert das Chlor starke Affinität; die meisten davon werden durch Chlor derart zersetzt, dass es ihnen den Wasserstoff entzieht und damit Chlorwasserstoff bildet. So wird das Wasser allmählich und besonders im Sonnenlicht durch Chlor in Chlorwasserstoff und Sauerstoff zersetzt:



Lässt man einen mit Chlorwasser gefüllten, in Chlorwasser umgekehrten Cylinder im directen Sonnenlichte stehen, so bemerkt man bald die Entwicklung von Gasblasen, die sich im obern Theil des Cylinders ansammeln; sie bestehen aus Sauerstoff. Im zerstreuten Lichte findet die Zersetzung langsamer statt; durch Erwärmen wird sie beschleunigt. Hierbei bilden sich überdies auch Sauerstoffsäuren des Chlors, ClOH , ClO_3H .

Auch die wasserstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen werden durch Chlor verändert, indem sie ihm Wasserstoff abgeben. Hierbei ist die Reaction zuweilen so lebhaft, dass der Kohlenstoff im freien Zustande abgeschieden wird. Bringt man z. B. einen mit frisch destillirtem Terpentinöl getränkten Streifen Fließpapier in trocknes Chlor, so verkohlt das Papier sofort. Eine brennende Wachskerze fährt in Chlorgas mit russender Flamme (unter Kohlenstoffausscheidung) zu brennen fort.

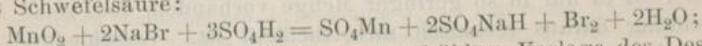
Die organischen (kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen) Farbstoffe werden durch feuchtes Chlorgas entfärbt. So werden die dunkelblauen Lösungen von Indigo und Lackmus durch Chlorwasser fast farblos; gefärbte Blumen werden in feuchtem Chlorgas schnell gebleicht. Hierauf beruht die Anwendung des Chlors zum Bleichen der Gewebe, wie auch zum Zerstören von Fäulnisstoffen und Miasmen — Chlordesinfection (vgl. auch Bleichkalk).

Die bleichenden Wirkungen des Chlors sind meistens durch die Anwesenheit von Wasser bedingt. Sie beruhen wahrscheinlich auf der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffs oder der Sauerstoffsäuren des Chlors, die bei der Reaction zwischen Chlor und Wasser entstehen (s. oben). Dem freien Sauerstoff kommt diese Eigenschaft nicht zu, wohl aber dem sich bildenden, frei werdenden. Wir werden später sehen, dass auch mehrere andere Elemente im sogenannten Entstehungsmomente (*in statu nascendi*) kraftvoller wirken, als im freien Zustande.

2. Brom.

Atom: Br = 79,76. Molekül: Br₂ = 159,52.

Das Brom, ein völliges Analogon des Chlors, wurde 1826 von Balard in Meersalzmutterlaugen entdeckt. In freiem Zustande kommt es, aus demselben Grunde wie Chlor, in der Natur nicht vor. Als Bromnatrium findet es sich, zugleich mit Chlornatrium, jedoch in viel geringerer Menge, im Meerwasser (namentlich in dem des todtten Meeres) und in vielen Soolquellen, wie in Kreuznach und in Hall. Bei der Verdunstung des Meer- und Soolwassers scheidet sich zuerst Chlornatrium (Kochsalz) aus; in der Mutterlauge finden sich neben andern leicht löslichen Salzen Bromnatrium und Brommagnesium. Als Hauptmaterial zur Bromgewinnung dienen die den Steinsalzlager von Stassfurt bei Magdeburg aufgelagerten Schichten, die sog. Abraumsalze, die unter andern auch Bromsalze enthalten; doch werden grosse Mengen Brom auch in Amerika gewonnen. Die Darstellung des Broms geschieht ganz entsprechend der des Chlors. Man destillirt ein Gemenge von Bromnatrium und Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure:



das Brom verdichtet sich in der gut gekühlten Vorlage des Destillationsapparates. Auch durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung von Brommetallen lässt sich Brom abscheiden; derart wird es in Stassfurt und in amerikanischen Salinen aus Brommagnesiumlauge gewonnen:



Das Brom ist eine schwere, rothbraune Flüssigkeit von höchst durchdringendem, an Chlor erinnernden Geruch (daher der Name Brom, von *βρομος*, Gestank). Bei $-7,3^\circ$ erstarrt das Brom zu einer braunen, schuppigen Krystallmasse. Das flüssige Brom hat bei 0° das spezifische Gewicht 3,18 (Wasser = 1), es ist sehr flüchtig, bildet schon bei mittlerer Temperatur dunkelbraune Dämpfe und siedet bei ca. 60°C. , indem es sich in einen gelbrothen Dampf verwandelt. Seine Gasdichte beträgt 79,76 (Wasserstoff = 1), oder 5,52 (Luft = 1).

1 Th. Brom löst sich in ungefähr 30 Th. Wasser; es ist also darin löslicher als das Chlor. Kühlt man Bromwasser unter 4°C. ab, so krystallisirt das dem Chlorhydrate entsprechende Bromhydrat (Br₂ + 10H₂O) aus, das sich schon bei $6,2^\circ$ zersetzt. In Alkohol und besonders in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das Brom leicht löslich.

In chemischer Beziehung ist das Brom dem Chlor sehr ähnlich. Mit den meisten der Metalle verbindet es sich zu Brommetallen,

besitzt aber zu ihnen schwächere Affinität wie das Chlor; wie wir schon sahen, wird es aus diesen Verbindungen durch Chlor abgeschieden. Mit Wasserstoff vereinigt es sich nur in der Wärme, nicht durch Belichtung. Auf Kohlenstoffverbindungen wirkt es ähnlich wie Chlor, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Stärkekleister wird durch Brom orange gefärbt.

Als *Bromum solidificatum* wird ein Gemisch von flüssigem Brom mit Kieselguhr bezeichnet, das, in Würfel oder Stäbchen gepresst, zu Desinfectionszwecken in den Handel kommt. Brom und seine Salze finden Anwendung in der Medizin, in der Photographie und zur Darstellung von Anilinfarben.

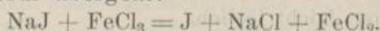
3. Jod.

Atom: J = 126,53. Molekül: $J_2 = 253,06$.

Ebenso wie das Brom findet sich das Jod mit Natrium verbunden im Meerwasser und in einigen Mineralquellen, namentlich zu Hall in Oesterreich und in der Heilbronner Adelheidsquelle. In diesen Quellwässern lässt sich das Jod leicht nachweisen. Im Meerwasser ist es nur in so geringer Menge vorhanden, dass seine Abscheidung daraus technisch unvortheilhaft ist. Verschiedene im Meere lebende Organismen jedoch, namentlich Algen, entziehen dem Meerwasser die Jodverbindungen und speichern sie in sich auf. Diese Algen, die durch die Fluth an die Küsten geworfen werden, geben beim Verbrennen eine Asche (in Schottland Kelp, in der Normandie Varc genannt), die ein wichtiges Material zur Jodgewinnung darstellt. Das Jod wurde in solcher Asche 1811 durch Courtois aufgefunden, aber erst 1813 von Davy und Gay-Lussac als Element erkannt. Zur Darstellung des Jods wird die Asche mit Wasser ausgelaugt, die Lösung concentrirt und von dem auskrySTALLISIRENDEN Chlornatrium und Chlorkalium getrennt. Die letzten Laugen, worin sich die leichtlöslichen Jodverbindungen anhäufen, unterwirft man der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure. Man scheidet demnach das Jod auf gleiche Weise aus seinen Verbindungen ab, wie Chlor und Brom aus den ihren. Bequemer ist es aber durch die wässrige Lösung der Jodmetalle Chlor (oder besser salpetrige Säure) zu leiten, wobei sich alles Jod ausscheidet:

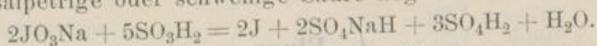


oder die Jodidlösung mit Eisenchlorid zu erhitzen, wobei Eisenchlorid in Eisenchlorür übergeht:



Das in Gestalt eines grauschwarzen Pulvers ausgeschiedene Jod wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet und dann sublimirt

Die beträchtlichsten Mengen von Jod werden neuerdings aus den Mutterlaugen des Chile-(Natron-)salpeters gewonnen. Das Jod findet sich darin als jodsaures Natrium JO_3Na und wird daraus durch salpetrige oder schweflige Säure abgeschieden:



Das Jod ist ein grauschwarzer Körper, der in grossen rhombischen Tafeln sublimirt, die starken Metallglanz besitzen. Es hat einen eigenthümlichen, etwas an Chlor erinnernden Geruch; es färbt die Haut braun und wirkt ätzend, aber viel weniger stark als Brom. Sein specifisches Gewicht beträgt 4,95. Es schmilzt bei 114° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und siedet gegen $184,3^\circ$, indem es sich in einen dunkelvioletten Dampf verwandelt — daher der ihm von Gay-Lussac gegebene Name Jod, von *ιοειδής*, veilchenartig.

Die Dampfdichte (Gasdichte) des Jodes beträgt bis zu 600°C . 8,7 (Luft = 1) oder 126,5 (H = 1), entsprechend der Molekulargrösse $\text{J}_2 = 253$. Ueber 600° nimmt die Dampfdichte allmählich ab, beträgt gegen 1500° nur noch die Hälfte der ursprünglichen und bleibt dann constant. Es erklärt sich das aus dem allmählichen Zerfall (siehe Dissociation des Wassers) der normalen zweiatomigen Jodmoleküle J_2 in die freien Atome $\text{J} + \text{J}$. In gleicher Weise werden auch die Brommoleküle Br_2 in freie Atome gespalten; die Dissociation des Bromdampfes beginnt (bei einer Verdünnung mit 11 Vol. Stickstoff) gegen 1000° und ist gegen 1600° vollendet. Die Gasdichte des Chlors ist bei 1200° noch normal und erleidet erst bei 1400° eine geringe Verminderung. Dagegen zeigen Sauerstoff und Stickstoff bis zu 1690° keine Veränderung in ihrer Gasdichte. (C. Langer und V. Meyer.)

In Wasser ist das Jod sehr wenig löslich (1:5000), leicht in Alkohol (*Tinctura Jodi*), sehr leicht in wässriger Jodkaliumlösung, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (10 ccm Schwefelkohlenstoff lösen bei 18° 1,85 g Jod); die beiden letzten färben sich dabei rothviolett. Besonders schön, in Formen des rhombischen Systems, lässt es sich aus Eisessig krystallisiren.

Seinem chemischen Verhalten nach ist das Jod dem Brom und Chlor sehr ähnlich; nur besitzt es viel schwächere Affinitäten, weshalb es durch diese beiden Elemente aus seinen Metallverbindungen ausgeschieden wird (S. 56). Mit den Metallen verbindet es sich meist nur beim Erwärmen; ebenso mit Wasserstoff. Den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff vermag es Wasserstoff gewöhnlich nicht zu entziehen.

Sehr kennzeichnend für das Jod ist seine Eigenschaft, Stärkekleister bei Gegenwart von Jodalkalien dunkelblau zu färben. Fügt man zu der Lösung eines Jodmetalles Stärkekleister und einige Tropfen Chlorwasser, so färbt sich der Kleister sofort durch das

ausgeschiedene Jod dunkelblau. Diese Reaction dient zur Entdeckung selbst sehr kleiner Mengen Jod. Das Jod findet eine ausgedehnte Anwendung in der Medizin, Photographie und Farbenindustrie.

4. Fluor.

Atom: Fl = 19,0. Molekül: $\text{Fl}_2 = 38$.

Das Fluor besitzt so starke Verwandtschaft zu fast allen Körpern, dass es trotz vielfacher Versuche bis in die neuere Zeit nicht in freiem Zustande dargestellt werden konnte. Erst 1886 hat es Moissan durch Elektrolyse wasserfreier, sehr stark abgekühlter Flusssäure als schwach gelbgrünes Gas erhalten. Das Zersetzungsgefäß bestand aus einem Platinrohr mit Verschlüssen aus Flussspath, der positive Pol, an dem sich das Fluor entwickelte, aus einer Legirung von Platin und Iridium.

Die wichtigste Verbindung des Fluors ist der Flussspath (Fluorcalcium CaFl_2), der gewöhnlich als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Fluorverbindungen dient.

Das Fluor verbindet sich schon im Dunkeln mit Wasserstoff; Jod, Schwefel, Silicium, Bor, Arsen- und Antimonpulver, fein vertheiltes Eisen und Mangan, organische Stoffe, wie Terpentinöl, Alkohol, Kork, verbrennen in ihm. Die Metalle, ausgenommen Gold und Platin, werden von Fluor lebhaft angegriffen. Es zersetzt das Wasser unter Bildung von Flusssäure (Fluorwasserstoff) und ozonisirtem Sauerstoff und treibt Chlor, Brom und Jod aus ihren Verbindungen mit Metallen aus. Unter gewöhnlichem Druck verflüssigt es sich nicht bei -95° . Seine Gasdichte, auf Luft bezogen, ist 1,32 (gefunden 1,26), auf Wasserstoff 19.

Die vier Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod zeigen eine gradweise Verschiedenheit in ihren Eigenschaften, und zwar derart, dass mit dem Zunehmen der specifischen Gewichte dieser Elemente in Gasform:

	Fl	Cl	Br	J
Gasdichte	19,0	35,37	79,76	126,53

gleichsam eine Verdichtung der Materie stattfindet, die sich in der verminderten Flüchtigkeit ausdrückt. Das Fluor bleibt auch bei starker Abkühlung gasförmig; das Chlor kann leicht verflüssigt werden; das Brom ist bei mittlerer Temperatur eine Flüssigkeit; das Jod endlich ist ein fester Körper. Hiermit stehen auch die anderen physikalischen Eigenschaften in Uebereinstimmung, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Schmelztemperatur	—	-102°	-72°	+114°
Siedetemperatur	—	-33°	+60°	+184°
Specif. Gewicht in flüssigem oder festem Zustande bei 15°	—	1,43	3,15	4,95
Farbe	schwach gelbgrün	gelbgrün	braun	schwarz-violett

Eine ebensolche Abstufung zeigt sich auch, wie wir gesehen haben, in dem Verhalten der vier Halogene gegen die Metalle und gegen Wasserstoff: das Fluor wirkt am kräftigsten, das Jod am schwächsten. Jod wird daher durch jedes der drei anderen, Brom durch Chlor und Fluor, Chlor durch Fluor aus seinen löslichen Metall- und Wasserstoffverbindungen ausgeschieden (s. S. 71). Wir werden später sehen, dass sich die Halogene aus ihren sauerstoffhaltigen Verbindungen gerade nach der umgekehrten Reihenfolge verdrängen, dass Jod die stärkste, Chlor die schwächste Affinität zu Sauerstoff besitzt; Sauerstoffverbindungen von Fluor sind nicht bekannt.

Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff.

Die Halogene verbinden sich mit Wasserstoff zu gasförmigen in Wasser sehr leicht löslichen Säuren, den Halogenwasserstoffen oder Halogenwasserstoffsäuren. Für jedes Halogen ist nur eine einzige derartige Verbindung bekannt.

1. Chlorwasserstoff.

$\text{HCl} = 36,37$. Gasdichte = 18,18 ($\text{H} = 1$).

Chlor und Wasserstoff vereinigen sich zu Chlorwasserstoff, wenn sie bei höherer Temperatur, oder im directen Sonnenlichte, oder in künstlichem Lichte, das reich an chemischen Strahlen ist (Magnesiumlicht), zusammentreffen. Im zerstreuten Lichte ist die Einwirkung nur eine allmähliche; im Dunkeln findet sie nicht statt.

Führt man eine an der Luft entzündete Wasserstoffflamme in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder ein, so fährt die Flamme im Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff zu brennen fort. Der umgekehrte Vorgang, das Brennen von Chlor in Wasserstoff, lässt sich leicht durch folgenden Versuch zeigen. Man füllt einen umgekehrten gläsernen Cylinder durch Verdrängen der Luft mit Wasserstoff, zündet den Wasserstoff an der Mündung des Cylinders an und führt sofort in den Cylinder eine Röhre ein, wodurch trockenes

Chlorgas strömt. Das Chlor entzündet sich dann an der Wasserstoffflamme und brennt im Wasserstoffgas weiter. Wir erkennen aus diesen Versuchen, dass die Brennbarkeit und das Brennen nur relative Erscheinungen sind; wenn Wasserstoff in Chlor (oder in der Luft) brennbar ist, so ist umgekehrt das Chlor (oder die Luft) in Wasserstoff brennbar. Unter Verbrennung versteht man in der Chemie jede chemische Vereinigung eines Körpers mit einem Gase, die mit Lichterscheinung vor sich geht.

Ein Gemenge gleich grosser Volume Chlor und Wasserstoff heisst *Chlorknallgas*; es explodirt unter den oben angegebenen Bedingungen der Vereinigung beider Körper äusserst heftig. Als Vereinigungsprodukt von Chlor und Wasserstoff erscheint der gasförmige Chlorwasserstoff.

Die Darstellung des Chlorwasserstoffs geschieht am bequemsten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium (Kochsalz), wobei festes Natriumbisulfat und Chlorwasserstoffgas gebildet werden:

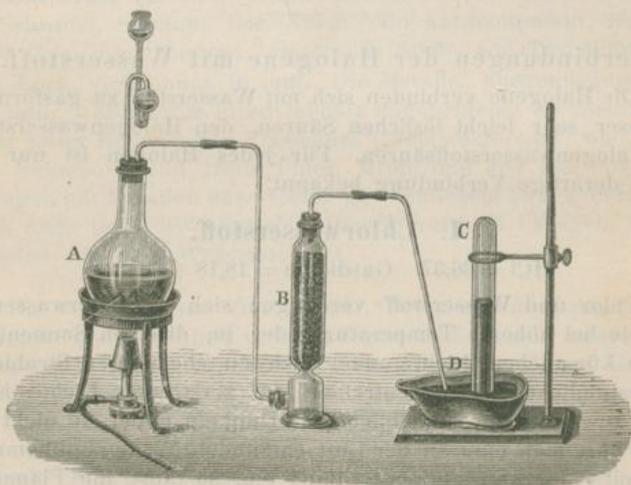
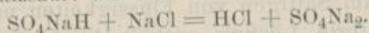


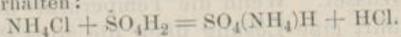
Fig. 54.

Man übergiesst in einem Kolben A, Fig. 54, Chlornatrium (5 Theile) mit dem erkalteten Gemenge von Schwefelsäure (9 Theile) und Wasser (2 Th.) und erwärmt den Kolben gelinde im Sandbade. Das entweichende Chlorwasserstoffgas wird durch eine Woulff'sche Flasche mit Schwefelsäure oder durch den Cylinder B (der mit Schwefelsäure getränkte Bimstein-

stücke enthält) geleitet, um es von aller Feuchtigkeit zu befreien, und dann über Quecksilber (im Cylinder C) aufgefangen. In der Glühhitze kann das saure schwefelsaure Natrium von neuem unter Bildung von neutralem Sulfat und von Salzsäure auf Kochsalz einwirken:



Einen stetigen Strom trockenen Chlorwasserstoffs kann man, nach Davy's Vorschlag, auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Stück Chlorammonium (Salmiak) erhalten:



Man bedient sich dazu am besten des Norblad'schen Gasentwicklungsapparats, den die Figur 55 in einer von Kreussler angegebenen Form zeigt.

Physikalische Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch; an feuchter Luft bildet er Nebel, indem er sich mit dem Wasserdampf zu Salzsäure verbindet. Seine kritische Temperatur liegt bei $+51,25^\circ$, der kritische Druck bei 86 Atmosphären, d. h. seine Verflüssigung erfordert direct unterhalb der angegebenen Temperatur den Druck von 86 Atm., während er oberhalb dieser Temperatur durch keinen Druck verdichtbar ist. Der flüssige Chlorwasserstoff ist farblos, besitzt bei 15° das specif. Gewicht 0,83 und gefriert bei $-115,7^\circ$ zu einer weissen Krystallmasse, die bei $-112,5^\circ$ zu schmelzen beginnt.

Das specifische Gewicht des Gases (die Gasdichte) beträgt 18,18 (Wasserstoff = 1) oder 1,26 (Luft = 1). 1 Liter davon wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand unter 45° Breite im Meeresniveau 1,62848 g.

Der Chlorwasserstoff hat einen sauren Geschmack und färbt blaues Lackmuspapier roth, — er ist eine Säure, und wird daher auch Chlorwasserstoffsäure genannt. Er löst sich sehr leicht in Wasser, und kann daher nicht über Wasser aufgefangen werden. Ein Volum Wasser löst bei 0° C. 505 Volume, bei mittlerer Temperatur etwa 450 Volume des Gases. Sehr anschaulich stellt sich die grosse Löslichkeit dar, wenn man einen hohen Cylinder mit dem Gase füllt und mit dem offenen Ende in Wasser taucht; das Wasser stürzt alsdann in den Cylinder, indem es das Chlorwasserstoffgas rasch verschluckt, wie in einen leeren Raum und füllt den Cylinder an. Die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs heisst im gewöhnlichen Leben Salzsäure oder wässrige Chlorwasserstoffsäure (*Acidum hydrochloricum*). Zu ihrer Darstellung leitet man Chlorwasserstoffgas durch mehrere mit ein-

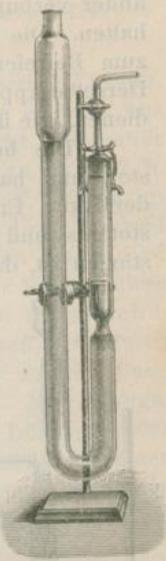


Fig. 55.

ander verbundene Woulff'sche Flaschen (Fig. 56), die Wasser enthalten. Die kleine, nur wenig Wasser enthaltende Flasche B dient zum Befreien des Gases von etwa mitgerissener Schwefelsäure. Derselbe Apparat kann zur Darstellung von Chlorwasser dienen, wie überhaupt zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen.

Die bei 15° gesättigte Lösung enthält 42,9% Chlorwasserstoff und hat das spezifische Gewicht 1,212; sie raucht stark an der Luft. Erwärmt man die Lösung, so entweicht Chlorwasserstoffgas und wenig Wasser. Wenn die Temperatur auf 110° gestiegen ist, dann destillirt eine Lösung über, die 20,24 Procent HCl

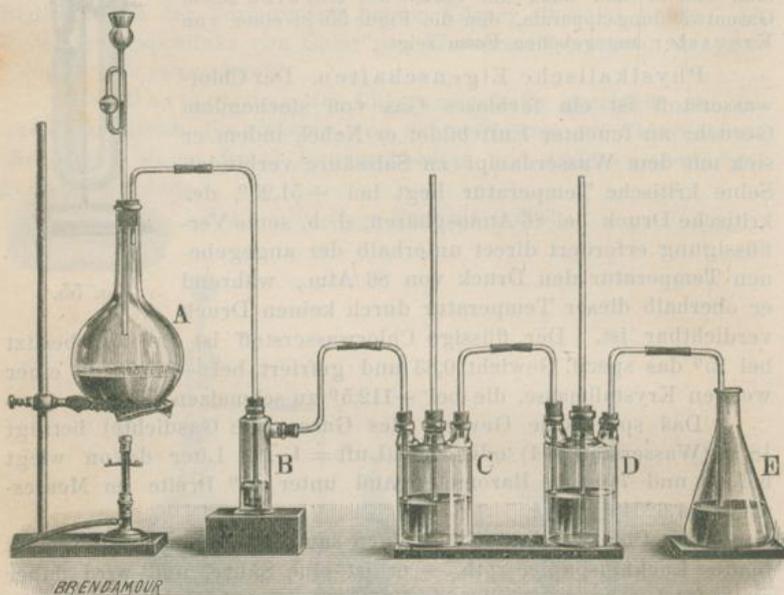


Fig. 56.

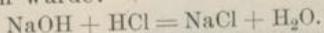
enthält, das specif. Gewicht 1,104 hat und sehr nahe der Formel $\text{ClH} + 8\text{H}_2\text{O}$ entspricht; die Zusammensetzung des Destillates ändert sich aber etwas mit dem Druck. Leitet man in Salzsäure, die auf -22° abgekühlt ist, Chlorwasserstoff, so scheiden sich Krystalle von der Formel $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ aus, die bei -18° schmelzen und sich dann zersetzen.

Die Salzsäure hat eine sehr ausgedehnte technische Verwendung. In grossen Mengen wird sie als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach Leblanc gewonnen.

Chemische Eigenschaften des Chlorwasserstoffs.

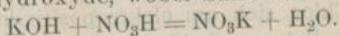
Säuren — Basen — Salze.

Der Chlorwasserstoff — und ebenso seine wässrige Lösung, die Salzsäure — hat alle Eigenschaften einer Säure; er kann uns geradezu als Urbild einer solchen dienen. Er schmeckt stark sauer und besitzt auch saure Reaction, reagirt sauer, d. h. seine wässrige Lösung röthet blauen Lackmusfarbstoff. Er sättigt die sogenannten Basen (Metalloxyde und Metallhydroxyde) und bildet damit chlorwasserstoffsäure Salze. Von den Basen sind einige, die Alkalien und alkalischen Erden, in Wasser löslich; diese Lösungen reagiren basisch, alkalisch, besitzen alkalische, basische Reaction, d. h. rother Lackmusfarbstoff wird durch sie blau gefärbt. Fügt man zu der Lösung einer solchen Base, z. B. zu der von Natriumhydroxyd (Aetznatron — Natronlauge) Salzsäure bis zur neutralen Reaction, d. h. bis die Lösung weder rothes noch blaues Lackmuspapier verändert, so enthält sie einen neutralen Körper, ein Salz — in unserem Falle das Chlornatrium oder Kochsalz, das beim Verdunsten der Lösung in krystallisirter Form hinterbleiben würde:



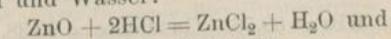
Natriumhydroxyd Chlornatrium

Aehnlich wie Chlorwasserstoff verhalten sich Brom-, Jod- und Fluorwasserstoff. Man nennt diese Halogenverbindungen des Wasserstoffs Wasserstoffsäuren, zum Unterschied von andern Säuren, die neben Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten und daher Sauerstoffsäuren genannt werden. Die Sauerstoffsäuren verhalten sich den Wasserstoffsäuren ganz ähnlich; wie diese sättigen sie die basischen Metallhydroxyde, wobei Salze und Wasser entstehen:

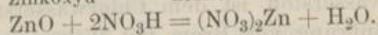


Kalium- Salpeter- Kalium- Wasser-
hydroxyd säure nitrat

Aehnlich wirken die Säuren auch auf die Metalloxyde unter Bildung von Salzen und Wasser:

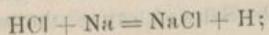


Zinkoxyd Zinkchlorid

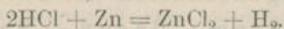


Zinknitrat

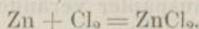
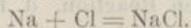
Bei der Einwirkung der Säuren auf Metalle wird gewöhnlich der Wasserstoff der Säuren durch die Metalle ersetzt; es bilden sich Salze und freier Wasserstoff. So entstehen bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Natrium Chlornatrium (Kochsalz) und Wasserstoff:



von Chlorwasserstoff auf Zink, Chlorzink und Wasserstoff (vgl. S. 40):



Aus den angeführten Beispielen geht hervor, dass die Säuren solche Wasserstoffverbindungen sind, die durch Ersetzung ihres Wasserstoffs durch Metalle (bei der Einwirkung der Metalloxyde, der Hydroxyde und der freien Metalle) Salze bilden. Die Metalloxyde und Metallhydroxyde, die durch Sättigung der Säuren Salze zu geben vermögen (ähnlich wie das Aetznatron), heissen Basen. Unter Salzen endlich versteht man solche Körper, die dem Kochsalz ähnlich sind und durch Vereinigung von Basen und Säuren unter Austritt von Wasser entstehen. Bei den Salzen unterscheidet man, ähnlich wie bei den Säuren, Haloidsalze (Salze der Wasserstoffsäuren) und Sauerstoffsalze; die ersten enthalten keinen Sauerstoff und entstehen auch durch directe Verbindung der Halogene mit den Metallen:



Der Chlorwasserstoff ist eine sehr beständige Verbindung; erst über 1500°C . erleidet er eine theilweise Zersetzung (s. Dissociation des Wassers).

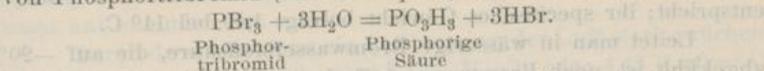
Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs lässt sich analytisch leicht durch folgende Versuche nachweisen. Leitet man über ein Stück Natrium oder Kalium, das in einer Glasröhre erhitzt wird, Chlorwasserstoff, so entweicht aus der Röhre Wasserstoff ($\text{Na} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}$). Erhitzt man dagegen Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich Chlor ($\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$). Lässt man auf verdünnte Salzsäure den galvanischen Strom einwirken, so wird der Chlorwasserstoff derart zersetzt, dass das Chlor sich am elektropositiven, der Wasserstoff am elektronegativen Pol ausscheidet (s. S. 83).

2. Bromwasserstoff.

$\text{HBr} = 80,76$. Gasdichte = 40,38.

Der Bromwasserstoff ist dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich. Die directe Vereinigung von Brom mit Wasserstoff geht, in Folge ihrer geringeren Affinität zu einander, erst bei der Rothglühhitze vor sich; ferner auch bei Gegenwart von Platinschwamm (s. S. 46). Aehnlich wie Chlorwasserstoff kann der Bromwasserstoff durch Einwirkung einiger Säuren, z. B. von Phosphorsäure, auf Brommetalle erhalten werden; Schwefelsäure ist nicht gut anwendbar, da der Bromwasserstoff durch Schwefelsäure theilweise wieder zersetzt

wird. Gewöhnlich wird aber Bromwasserstoff durch Einwirkung von Phosphortribromid (siehe Phosphor) auf Wasser dargestellt:



Phosphor-tribromid Phosphorige Säure

Man bringt in einen Kolben (Fig. 57) etwas Wasser (1 Th.), lässt allmählich aus dem Hahntrichter das flüssige Phosphortribromid (3 Th.) zufließen und erwärmt gelinde. Das entweichende Gas wird über Quecksilber aufgefangen oder in Wasser geleitet. Um es vollständig von mitgerissenem Bromphosphor zu befreien, leitet man es durch etwas Wasser (das U-förmige Rohr in Fig. 57 enthält Bindestücke oder Glasperlen, die mit etwas Wasser befeuchtet sind).

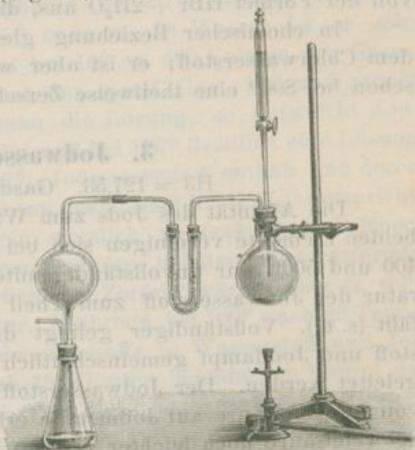


Fig. 57.

Anstatt fertigen Bromphosphor anzuwenden, kann man auch Brom auf Phosphor (rothen) einwirken lassen, indem man ihn in einem Kolben mit Wasser oder verdünnter Bromwasserstoffsäure übergießt (2 Th.), unter Abkühlung tropfenweise Brom hinzufügt (10 Th.) und dann erwärmt. Um den Bromwasserstoff von mitgerissenem Brom zu befreien, leitet man ihn durch eine mit feuchtem rothen Phosphor und Glaswolle gefüllte Röhre.

Ein anderes Verfahren zur Darstellung von gasförmigem Bromwasserstoff besteht darin, dass man Brom zu rohem Anthracen zufließen lässt; das entweichende Gas leitet man, um es von mitgerissenem Brom zu befreien, durch eine Röhre mit Anthracen.

Um eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff zu erhalten, übergießt man rothen Phosphor (1 Th.) mit Wasser (15 Th.) und fügt dann tropfenweise Brom (10 Th.) hinzu. Die Lösung wird zuletzt erwärmt, filtrirt und destillirt. Aus Brommetallen (Bromnatrium, Bromkalium) gewinnt man Bromwasserstoff durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Phosphor.

Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas. Unter starkem Druck verdichtet er sich zu einer Flüssigkeit, die bei -120° krystallinisch erstarrt. Seine Gasdichte beträgt 40,38 ($H=1$) oder 2,79 (Luft = 1).

In Wasser ist der Bromwasserstoff sehr leicht löslich; die bei 0° gesättigte Lösung hat das spezifische Gewicht 1,78 und enthält 82% Bromwasserstoff; bei 15° enthält sie noch 49,8% und

zeigt das specif. Gew. 1,515. Bei 125° C. destillirt eine Lösung, welche 46,8% HBr enthält und sehr nahe der Formel $\text{HBr} + 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht; ihr specifisches Gewicht beträgt 1,49 bei 14° C.

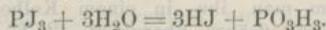
Leitet man in wässrige Bromwasserstoffsäure, die auf -20° abgekühlt ist, noch Bromwasserstoff ein, so scheiden sich Krystalle von der Formel $\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ aus, die bei -11° schmelzen.

In chemischer Beziehung gleicht der Bromwasserstoff ganz dem Chlorwasserstoff; er ist aber weniger beständig und erleidet schon bei 800° eine theilweise Zersetzung.

3. Jodwasserstoff.

HJ = 127,53. Gasdichte = 63,76.

Die Affinität des Jods zum Wasserstoff ist sehr gering. Die beiden Elemente vereinigen sich bei erhöhter Temperatur, zwischen 400 und 500°, nur unvollständig miteinander, da bei dieser Temperatur der Jodwasserstoff zum Theil wieder in seine Elemente zerfällt (s. u.). Vollständiger gelingt die Vereinigung, wenn Wasserstoff und Joddampf gemeinschaftlich über erhitzten Platinschwamm geleitet werden. Der Jodwasserstoff kann nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodmetalle erhalten werden, da er durch die Schwefelsäure noch leichter zersetzt wird, wie der Bromwasserstoff. Man gewinnt ihn aber, ähnlich wie diesen, durch Einwirkung von Jodphosphor auf Wasser:



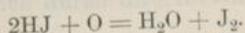
Bequemer ist es, zu einem Gemenge von rothem Phosphor (1 Th.) und Wasser (4 Th.) unter Kühlung nach und nach Jod (15 Th.) zu geben und dann vorsichtig zu erwärmen; oder zu Jod (100 Th.), das man mit Wasser (10 Th.) befeuchtet hat, nach und nach, anfangs sehr langsam, einen Brei von rothem Phosphor (5 Th.) mit Wasser (10 Th.) fließen zu lassen [Lothar Meyer, Berl. Ber. 20 (1887), 3381]. Da der Jodwasserstoff sich leicht in Wasser löst, durch Quecksilber aber zersetzt wird, so kann man ihn nur in der Art aufsammeln, dass man ihn in eine trockene Flasche leitet; in Folge seiner fast fünfmal grösseren Dichte verdrängt er die Luft. Der nach diesen Methoden dargestellte Jodwasserstoff ist stets durch Phosphorverbindungen verunreinigt. Reinen Jodwasserstoff erhält man nur auf die bereits oben erwähnte Weise: durch Leiten von Wasserstoff und Joddampf über erhitzten Platinschwamm. Mit dem hierbei entstehenden Jodwasserstoff sättigt man Wasser; durch Erwärmen der so erhaltenen rauchenden Jodwasserstoffsäure erhält man einen leicht regulirbaren Strom von Jodwasserstoff, der durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden kann. Vgl. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 13 (1894), 59.

Eine andere Methode, wässrige Jodwasserstoffsäure zu erhalten, besteht darin, dass man Schwefelwasserstoff in Wasser leitet und allmählich fein gepulvertes Jod einträgt, so lange noch Entfärbung stattfindet: $\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 = 2\text{HJ} + \text{S}$.

Man filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und destillirt die Lösung. Trockenes Jod und trockener Schwefelwasserstoff wirken nicht auf einander ein.

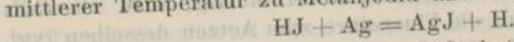
Der Jodwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas; seine Gasdichte beträgt 63,77 ($H=1$) oder 4,42 (Luft = 1). Unter dem Druck von 4 Atmosphären (bei 0°) verdichtet er sich zu einer Flüssigkeit, die bei -55° erstarret. In Wasser ist er sehr leicht löslich; 1 Vol. Wasser löst bei 10° ca. 450 Volume des Gases. Die bei 0° gesättigte Lösung hat das specif. Gew. 1,99 und raucht stark an der Luft. Erhitzt man die Lösung, so entweicht Jodwasserstoff, die Temperatur steigt und bei 126° destillirt eine Lösung vom specif. Gew. 1,70, welche 57% Jodwasserstoff enthält und deren Zusammensetzung demnach nahezu der Formel $HJ + 5H_2O$ entspricht.

Der Jodwasserstoff ist ein ziemlich unbeständiger Körper; sein Zerfall geht bei allen Temperaturen, bei denen er gasförmig ist, vor sich; die Geschwindigkeit des Zerfalls wächst aber in sehr hohem Grade mit der Temperatur. Während bei 100° nach 90 Tagen nur ca. 2 Tausendstel des Jodwasserstoffs in Wasserstoff und Jod zerfallen sind, ist bei 518° nach 15 Minuten beinahe ein Viertel davon zersetzt und damit auch für diese Temperatur die Grenze des Zerfalls erreicht (s. oben, und unter Dissociation des Wassers). Sauerstoff wirkt bei höherer Temperatur unter Bildung von Wasser und Jod auf ihn ein:



Bringt man an die Mündung eines Gefässes, worin sich ein Gemenge von Jodwasserstoffgas und Sauerstoff befindet, eine Flamme, so füllt es sich sogleich mit violetten Joddämpfen. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn man in ein Gefäss mit Jodwasserstoff etwas rauchende Salpetersäure giesst; hierbei oxydirt der Sauerstoff der Salpetersäure den Wasserstoff und macht das Jod frei. Aehnlich wirken alle oxydirenden Körper; der Jodwasserstoff entzieht ihnen Sauerstoff; er wirkt reducirend, so auch auf die conc. Schwefelsäure, wenn man versucht, damit aus Jodid Jodwasserstoff in Freiheit zu setzen (s. o.). Die wässrige Jodwasserstoffsäure wird durch den Sauerstoff der Luft schon bei mittlerer Temperatur (namentlich im Sonnenlicht) allmählich zersetzt. Die farblose Lösung färbt sich braun unter Ausscheidung von Jod, das anfangs gelöst bleibt, später aber sich in schönen Krystallen ausscheidet.

Durch Silber und Quecksilber wird Jodwasserstoff schon bei mittlerer Temperatur zu Metalljodid und Wasserstoff zersetzt:



Chlor und Brom scheiden aus ihm Jod ab (s. S. 59).

Der Jodwasserstoff dient in den Laboratorien als starkes Reduktionsmittel.

4. Fluorwasserstoff.

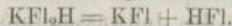
$\text{HF} = 20$. Gasdichte = 10 (bei 100°).

Der Fluorwasserstoff wird entsprechend wie Chlorwasserstoff durch Zersetzung von Fluormetallen mit Schwefelsäure gewonnen. Fein gepulvertes Fluorcalcium (Flussspath) wird mit conc. Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt:



Fluorcalcium Calciumsulfat

Der Versuch wird, da der Fluorwasserstoff Glas und die meisten Metalle angreift, in Blei- oder Platingefässen ausgeführt. Das entweichende Fluorwasserstoffgas wird in Wasser aufgefangen. Zur Darstellung völlig wasserfreien Fluorwasserstoffs erhitzt man Fluorwasserstoffkalium, das nach folgender Gleichung zersetzt wird:



Der wasserfreie Fluorwasserstoff ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht; sie siedet bei $+19,4^{\circ}$ C. und hat das spezifische Gewicht 0,98 bei 12° . Um das Gas wieder zu verflüssigen, muss man es bis auf -20° abkühlen. Bei $-102,5^{\circ}$ wird Fluorwasserstoff fest.

Die Gasdichte des Fluorwasserstoffs beträgt bei 100° 10 (Wasserstoff = 1), entsprechend der Molekularformel $\text{HF} = 20$. Bei 30° aber ist sie doppelt so gross und beträgt 20; es folgt hieraus, dass die Gasmoleküle bei dieser Temperatur der Formel H_2F_2 entsprechen, also aus 2 chemischen Molekülen HF bestehen (vgl. Arsenrioxyd).

Die concentrirte wässrige Lösung raucht stark an der Luft. Beim Erhitzen entweicht aus ihr Fluorwasserstoff; die Siedetemperatur steigt beständig, bis bei 120° C. constant eine Lösung überdestillirt, deren spezifisches Gewicht = 1,15 und deren Fluorwasserstoff-Gehalt 35,3 Procente beträgt. Die Dämpfe, wie auch die Lösung sind giftig, äusserst ätzend und erzeugen auch der Haut schmerzhaft Wunden.

Die Fluorwasserstoffsäure (auch Flusssäure genannt) löst alle Metalle zu Fluormetallen, mit Ausnahme von Blei, Gold und Platin. Sie zerlegt alle Oxyde, selbst die Anhydride der Borsäure und Kieselsäure, die sie unter Bildung von Fluorbor und Fluorsilicium auflöst. Glas, eine Kieselsäureverbindung, wird ebenfalls angegriffen; daher dient die Flusssäure zum Aetzen desselben (vgl. Siliciumfluorid). Zur Ausführung der Aetzung bedeckt man das

Glas mit einer dünnen Schicht Wachs oder Paraffin, gravirt die Zeichnung ein und setzt es der Einwirkung von gasförmiger oder flüssiger Flusssäure aus. Die freien Stellen des Glases erscheinen dann geätzt; gasförmige Flusssäure giebt hierbei eine matte, flüssige dagegen eine glatte durchsichtige Aetzung.

Zum Aufbewahren der wässerigen Flusssäure dienen Gefässe von Blei, Platin oder Kautschuk, die durch sie nicht angegriffen werden.

Die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff gleichen einander, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, in vielen Beziehungen. Bei mittlerer Temperatur bilden sie stechend riechende, an der Luft rauchende Gase, die ziemlich leicht verflüssigt werden können. Ihr Rauchen an feuchter Luft beruht darauf, dass sie durch den Wasserdampf derselben absorbirt werden und die so entstandenen Lösungen sich in Form sehr feiner Tropfen als Nebel niederschlagen. In Wasser leicht löslich, werden sie aus den gesättigten Lösungen durch Erhitzen nur theilweise ausgetrieben; es destilliren dann Lösungen von constantem Gehalte über, die aber nicht als chemische Verbindungen der Halogenwasserstoffe mit Wasser betrachtet werden können, da sich ihre Zusammensetzung je nach dem Drucke, worunter die Destillation erfolgt, ändert (Roscoe).

Als Säuren neutralisiren sie die Basen und bilden mit ihnen die Haloïdsalze, die auch durch directe Vereinigung der Halogene mit Metallen entstehen.

Die Gasdichten der Halogenwasserstoffe zeigen ähnliche Unterschiede, wie die Gasdichten der Halogene (S. 58):

	HF	HCl	HBr	HJ
Gasdichten	10	18,18	40,38	63,76.

Dieser Abstufung entsprechen auch die Unterschiede im chemischen Verhalten. Der Fluorwasserstoff ist am beständigsten und wirkt am energischsten; das Fluor vereinigt sich mit Wasserstoff schon im Dunkeln, das Chlor im chemisch wirksamen Lichte, das Brom und Jod erst bei höheren Temperaturen (s. S. 64 u. 66). Andererseits zerfällt der Jodwasserstoff bei Erhöhung der Temperatur schon viel früher (s. S. 67) wie der Bromwasserstoff, der sich erst bei 800° zersetzt, während der Chlorwasserstoff sogar bis 1500° unverändert bleibt. Dem entsprechend wirkt Fluor sehr energisch, Chlor ziemlich leicht auf Wasser ein, indem Sauerstoff abgeschieden wird:



Das Jod wirkt auf Wasser nicht ein; im Gegentheil, seine Wasserstoffverbindung wird durch Sauerstoff sehr leicht unter Bildung von Jod und Wasser zersetzt:



Das Brom steht in seinem Verhalten in der Mitte zwischen Chlor und Jod; während in einer verdünnten wässrigen Lösung von Brom Bromwasserstoff und Sauerstoff entstehen, wird der Bromwasserstoff in concentrirter Lösung durch Sauerstoff theilweise in Wasser und freies Brom zerlegt.

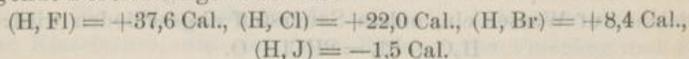
Aus allem Angeführten ergibt sich, dass das Fluor die grösste Affinität zum Wasserstoff besitzt; ihm folgt das Chlor, dann das Brom und zuletzt, als am wenigsten energisches Element, das Jod (v. S. 59).

Thermochemisches Verhalten der Halogene.

Wichtige Aufschlüsse über das chemische Verhalten der Halogene zu Wasserstoff, wie überhaupt der chemischen Elemente und Verbindungen zu einander, ergeben sich aus den Wärmemengen, die bei den chemischen Reactionen entwickelt oder absorbirt werden (s. S. 17). Man bezeichnet diese Wärmeänderungen auch als positive oder negative Wärmetönung (s. S. 19).

Die Wärmemengen misst man nach Wärmeeinheiten oder Calorien. Man nimmt als Einheit entweder die Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 Gramm Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen (kleine Calorie) oder die tausend mal so grosse, also die Wärmemenge, wodurch 1 Kilogramm Wasser von 0° auf 1° erwärmt wird (grosse Calorie). Wir werden in der Folge, der Kürze halber, stets mit grossen Calorien rechnen.

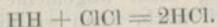
Um leicht vergleichbare Daten zu erhalten, bezieht man die Wärmemengen auf die Atomgewichte in Grammen; man giebt also an, dass bei der Vereinigung von 19 g Fluor ($\text{Fl} = 19$) mit 1 g Wasserstoff ($\text{H} = 1$) zu 20 g Flusssäure ($\text{HFl} = 20$) 37,6 Cal., bei der Bildung von 36,37 g Chlorwasserstoff ($\text{HCl} = 36,37$) aus den Elementen 22,0 Cal. frei werden. 79,76 g Brom ($\text{Br} = 79,76$) vereinigen sich mit 1 g Wasserstoff zu Bromwasserstoff unter Entwicklung von 8,4 Cal., während zur Bildung von 127,53 g Jodwasserstoff aus festem Jod und Wasserstoff 6,0 Cal., aus gasförmigem Jod und Wasserstoff 1,5 Cal. (4,5 Cal. sind nöthig, um die angegebene Menge festen Jods in Dampf zu verwandeln) absorbirt werden. Anschaulich drückt man das nach dem Vorgange von J. Thomsen durch folgende Bezeichnungsweise aus:



Die drei zuerst genannten Reactionen, wobei Wärme entbunden wird, sind exothermische; die von Wärmeabsorption begleitete Vereinigung von Wasserstoff und Jod stellt eine endo-

thermische Reaction dar (s. S. 19). Durch die Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse erfahren wir, dass Fluor-, Chlor- und Bromwasserstoff weniger Energie enthalten, als die Gasgemische, aus denen sie entstanden sind, dass dagegen der Energieinhalt von Jodwasserstoff grösser ist, wie der einer entsprechenden Menge von Wasserstoff und Jod.

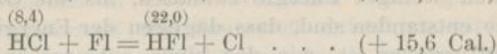
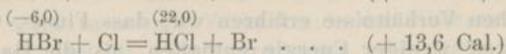
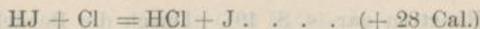
Die bei einem chemischen Vorgange entwickelte oder absorbierte Wärme darf nicht als ein Maass der dabei in Betracht kommenden Affinitäten aufgefasst werden. Da die Elemente — mit wenigen Ausnahmen; siehe Quecksilber und Cadmium — nicht aus freien Atomen, sondern aus Verbindungen solcher, aus Molekülen, bestehen, so müssen diese bei jeder chemischen Reaction zuerst in die Atome gespalten werden. Dies erfordert eine gewisse Arbeitsmenge, Energiezufuhr. Die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff erfolgt, wie wir später besprechen werden, nach der Gleichung (v. S. 82):



Die hierbei entwickelte Wärme von $2 \times 22,0 = 44,0$ Cal. ist die algebraische Summe folgender uns unbekannter Wärmetönungen: 1) $-x$ Cal., erfordert zur Trennung des Wasserstoffmoleküls in die freien Atome; 2) $-y$ Cal., die zur Spaltung des Chlormoleküls verbraucht werden; 3) $+z$ Cal., bei der Bildung von Chlorwasserstoff aus den freien Chlor- und Wasserstoffatomen entwickelt; demnach $z - x - y = 44,0$, d. h. die beobachtete Wärmetönung setzt sich aus drei unbekanntem Grössen zusammen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Vereinigung der freien Atome stets von Wärmeentwicklung begleitet ist und dass die Wärmeabsorption, die wir bei manchen chemischen Vorgängen beobachten, auf Rechnung der erwähnten Spaltungen zu setzen ist; bei der Bildung von Jodwasserstoff z. B. ist wahrscheinlich die Summe von $-x$ und $-y$ grösser wie z .

Je grösser die Wärmeentwicklung bei einer Reaction, um so leichter und energischer findet sie statt, um so beständiger sind im Allgemeinen die Verbindungen, zu denen sie führt (vergl. S. 69, Verhalten der Halogenwasserstoffe). Wir müssen die lebhaft verlaufenden, von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleiteten Vorgänge als Uebergänge von Systemen aus einem relativ labilen Zustande in einen stabileren betrachten. Das Entgegengesetzte ist der Fall, wenn der chemische Vorgang nur bei Zufuhr von Energie sich abspielt; die alsdann entstehende Verbindung geht leicht in das ursprüngliche, beständigere System zurück. In diesem Sinne hat auch der Satz von der grössten Wärmeentwicklung Gültigkeit (vergl. S. 20).

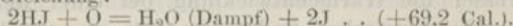
Hiernach erklärt sich aus der Bildungswärme der Halogenwasserstoffe, dass Jod durch die drei übrigen Halogene, Brom durch Chlor und Fluor, Chlor durch Fluor aus der Verbindung mit Wasserstoff ausgetrieben wird, — entsprechend den thermischen Gleichungen:



Man erhält das thermochemische Zeichen der Reaction, wenn man von der Bildungswärme der entstehenden Produkte die Bildungswärme der einwirkenden Körper abzieht.

In einem Gemenge von Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff verbindet sich der Wasserstoff zuerst mit Chlor und erst dann, sofern noch freier übrig bleibt, mit Sauerstoff, obgleich die Bildungswärme des Wassers (H_2O) = 57,2 Cal., grösser ist als die des Chlorwasserstoffs, (Cl_2H_2) = 44,0 Cal. — ein Beweis dafür, dass der Berthelot'sche Satz von der grössten Wärmeentwicklung nicht allgemeine Gültigkeit besitzt. Aehnliche Verhältnisse finden wir auch, wenn wir die verschiedene Zersetzbarkeit der gasförmigen Halogenwasserstoffe durch Sauerstoff unter Berücksichtigung der Bildungswärme des Wassers betrachten. Für Wasserdampf beträgt diese 57,2 Cal., für flüssiges Wasser 68,3 Cal. Für die Vereinigung von 1 g Wasserstoff mit 8 g Sauerstoff ergibt sich hieraus eine Bildungswärme von $\frac{57,2}{2} = 28,6$ Cal., die grösser als die von Chlor-, Brom-

oder Jodwasserstoff, kleiner als die von Fluorwasserstoff ist. Demnach sollte Sauerstoff das Chlor, Brom und Jod, aber nicht das Fluor, aus den betreffenden Verbindungen mit Wasserstoff verdrängen, und zwar um so energischer, je grösser die Differenz der Bildungswärmen ist. In der That sahen wir (S. 67), dass aus einem Gemenge von Jodwasserstoffgas mit Sauerstoff beim Berühren mit einer Flamme oder mit einem glühenden Körper alles Jod in Dampfform abgeschieden wird, gemäss der thermochemischen Gleichung:



Ebenso wird aus Bromwasserstoffgas durch Sauerstoff, bei einer Temperatur von etwa 500° (bei welcher weder Bromwasserstoff noch Wasser eine Dissociation erleiden), alles Brom (unter Bildung von Wasserdampf) ausgeschieden.

Dagegen wird Chlorwasserstoff durch Sauerstoff selbst bei hoher Temperatur nur theilweise zerlegt, trotzdem die Bildungswärme des Wassers diejenige des Chlorwasserstoffs um 6,6 Cal. übersteigt. Der Berthelot'sche Satz entspricht also auch hier dem Thatsächlichen nicht. Fluorwasserstoff allerdings ist dem Sauerstoff gegenüber beständig.

Für ein näheres Studium thermochemischer Verhältnisse seien H. Jahn's „Grundsätze der Thermochemie“ (2. Aufl., Wien 1892) empfohlen.

Verbindungen der Halogene unter einander.

Die Halogene vereinigen sich unter einander zu chemischen Verbindungen, die jedoch, wie die meisten zwischen chemisch ähnlichen Elementen, wenig beständig sind.

Durch Ueberleiten von Chlor über trockenes Jod erhält man,

bei überschüssigem Jod, Einfach-Chlorjod, bei überschüssigem Chlor dagegen Dreifach-Chlorjod.

Das **Einfach-Chlorjod** JCl bildet eine rothe krystallinische Masse, die bei $24,7^{\circ}$ schmilzt und etwas über 100° destillirt. Von Wasser wird es leicht zersetzt, unter Bildung von Jodsäure, Jod und Chlorwasserstoff. Wenn geschmolzenes Chlorjod bei niederer Temperatur (-10°) langsam erstarrt, bildet sich eine schon bei 14° schmelzende Modification, die aber sehr leicht und unter Wärmeerzeugung in die höher schmelzende übergeht.

Das **Dreifach-Chlorjod** JCl_3 entsteht auch beim Vermischen von Jodsäure mit starker Chlorwasserstoffsäure und durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Jodsäureanhydrid. Es krystallisirt in langen gelben Nadeln und erleidet beim Erhitzen eine Zersetzung in Einfach-Chlorjod und Chlor (bei gewöhnlichem Druck beginnt die Dissociation schon bei 25°). In wenig Wasser löst es sich fast unverändert; durch grössere Mengen wird es theilweise, unter Bildung von Jodsäure und Chlorwasserstoff, zersetzt.

Das **Einfach-Bromjod** JBr , durch directe Vereinigung beider Elemente erhalten, bildet jodähnliche Krystalle, die gegen 36° schmelzen.

Das **Fünffach-Fluorjod** JF_5 entsteht durch Einwirkung von Jod auf Fluorsilber und bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit.

Die Gewichtsverhältnisse bei der Vereinigung der Elemente.
Stoichiometrische Grundgesetze. Die atomistische Hypothese.

Wir haben im Vorhergehenden zur Darstellung jedes Halogenwasserstoffs mehrere, von einander ganz unabhängige Methoden kennen gelernt. Welche davon wir aber auch zur Bereitung eines Halogenwasserstoffs wählen mögen, wir werden in ihm immer, wenn wir ihn sorgsam reinigen und dann der chemischen Analyse unterwerfen, das Halogen und den Wasserstoff in einem ganz bestimmten, unveränderlichen Gewichtsverhältnisse antreffen. Die procentische Zusammensetzung der reinen Halogenwasserstoffe wird unter allen Umständen die folgende sein:

H	5,0	H	2,75	H	1,239	H	0,784
Fl	95,0	Cl	97,25	Br	98,761	J	99,216
HF	100,0	HCl	100,00	HBr	100,000	HJ	100,000

Wir stehen hier einer Gesetzmässigkeit gegenüber, die alle chemischen Verbindungen beherrscht. Denn nicht allein in den Halogenwasserstoffen, sondern ausnahmslos in jeder chemischen Verbindung finden sich die Bestandtheile erfahrungsgemäss in einem bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnisse. Für die betreffende Verbindung ist dieses Gewichtsverhältniss ein ungemein wichtiges Kennzeichen; wenn wir dasselbe gestört finden, so können wir daraus mit Sicherheit

schliessen, dass sie in diesem Falle nicht in reinem Zustande, sondern mit irgend welcher anderen Substanz gemengt vorliegt. Dieses durch Versuche ermittelte, also auf Thatsachen beruhende Ergebniss bezeichnet man als Gesetz der festen Verhältnisse oder constanten Proportionen. Seitdem es von dem französischen Chemiker Louis Proust gegen die Einwürfe seines Landsmannes, des grossen Theoretikers Claude Louis Berthollet, in einem von 1799—1807 sich hinziehenden, denkwürdigen Streite siegreich vertheidigt worden ist, hat man keine Thatsache aufgefunden, die ihm widerspräche.

Für unsere weiteren Betrachtungen wird es zweckmässig sein, aus den oben angeführten Zahlen für die procentische Zusammensetzung der Halogenwasserstoffe die Mengen der Halogene zu berechnen, die sich mit einem Gewichtstheile Wasserstoff, dem diesen vier Verbindungen gemeinsamen Bestandtheile, verbinden. Wir gelangen dadurch zu folgenden Verhältnisszahlen:

H	1	H	1	H	1	H	1
Fl	19	Cl	35,37	Br	79,76	J	126,53
HF	20	HCl	36,37	HBr	80,76	HJ	127,53

Durch diese einfache Umrechnung gewinnen wir einen viel klareren Einblick in die Gewichtsverhältnisse, wonach sich die Halogene mit Wasserstoff verbinden. Jetzt sehen wir, dass 19 Theile Fluor, 35,37 Theile Chlor, 79,76 Theile Brom, 126,53 Theile Jod durch ihre Fähigkeit, sich mit einem, und nur einem Theile Wasserstoff zu verbinden, einander gleichwerthig — äquivalent — sind. Aber diese Zahlenverhältnisse gelten nicht nur für die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff. Wir finden sie bei den Verbindungen der Halogene unter einander, bei ihren Verbindungen mit anderen Elementen wieder. Im Einfach-Chlorjod sind Chlor und Jod in dem Gewichtsverhältnisse 35,37: 126,53, im Einfach-Bromjod Brom und Jod in dem Verhältnisse 79,76: 126,53 enthalten. Wenn wir je 10 Gramm Natrium in Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodnatrium verwandeln, so stehen die Mengen der Halogene, die wir dazu gebrauchen, wiederum in dem Verhältnisse von 19: 35,37: 79,76: 126,53. Dasselbe finden wir, im Falle wir an Stelle von Natrium Kalium, Calcium, Magnesium, Zink, Silber u. s. w. verwenden. 19 Theile Fluor verbinden sich mit 22,99 Theilen Natrium, 39,03 Theilen Kalium, 32,5 Theilen Zink, 31,6 Theilen Kupfer und 99,9 Theilen Quecksilber — mit den nämlichen Gewichtsmengen dieser Metalle verbinden sich aber auch 35,37 Theile Chlor, 79,76 Theile Brom und 126,53 Theile Jod. Nehmen wir noch ein anderes Beispiel. Bringt man in die

Lösung eines Quecksilberoxydsalzes Kupfer, so löst sich das Kupfer auf, während das Quecksilber sich ausscheidet, und zwar verdrängen 31,6 Theile Kupfer 99,9 Theile Quecksilber. Bringt man in die Lösung des so erhaltenen Kupfersalzes Zink, so löst sich wiederum das Zink auf unter Ausscheidung von Kupfer, und zwar scheiden 32,5 Th. Zink 31,6 Th. Kupfer aus. Das Zink verdrängt ferner aus den Säuren Wasserstoff: aus allen wird durch 32,5 Theile Zink 1 Theil Wasserstoff ausgeschieden. Wir finden also alle diese Körper und ebenso die Reactionen zwischen ihnen durch ein Netz ganz bestimmter Gewichtsverhältnisse mit einander verknüpft. 1 Theil Wasserstoff verbindet sich mit 35,37 Theilen Chlor; diese Menge Chlor mit 22,99 Theilen Natrium, 31,6 Theilen Kupfer, 32,5 Theilen Zink; 32,5 Theile Zink schlagen 31,6 Theile Kupfer, 99,9 Theile Quecksilber aus ihren Lösungen nieder; 31,6 Theile Kupfer, 99,9 Theile Quecksilber vermögen sich grade mit den Theilen Fluor, Brom, Jod zu vereinigen, die sich, wie 35,37 Theile Chlor, mit 22,99 Theilen Natrium oder 1 Theil Wasserstoff verbinden können u. s. w. Auf diese Weise erhalten wir, vom Wasserstoff als Einheit ausgehend, für jedes Element eine Zahl, die wir als sein Verbindungsgewicht bezeichnen wollen. Wir können dann das bis jetzt Erörterte in folgender Weise zusammenfassen: die Elemente verbinden sich unter einander im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte.

Eine Reihe wichtiger Thatsachen zwingt uns aber, diesem Gesetze eine erweiterte Fassung zu geben. Es kommt nämlich sehr häufig vor, dass zwei chemische Elemente sich nicht nur in einem Gewichtsverhältnisse, wie die Halogene mit dem Wasserstoffe, sondern in mehreren Gewichtsverhältnissen mit einander vereinigen. Wir haben zwei Verbindungen kennen gelernt, die aus Jod und Chlor bestehen: das sog. Einfach-Chlorjod und das Dreifach-Chlorjod. Die erste Verbindung enthält auf 126,53 Gewichtstheile Jod stets 35,37 Gewichtstheile Chlor; die andere auf 126,53 Th. Jod $106,11 = 3 \times 35,37$ Theile Chlor. Es sind zwei Verbindungen von Wasserstoff mit Sauerstoff bekannt: das Wasser und das Wasserstoffsperoxyd. Im Wasser finden wir stets auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff 7,98 Gewichtstheile Sauerstoff, im Wasserstoffsperoxyd dagegen auf 1 Theil Wasserstoff $15,96 = 2 \times 7,98$ Theile Sauerstoff. 35,37 Theile Chlor vereinigen sich nicht nur mit 31,65 Theilen Kupfer und 99,9 Theilen Quecksilber, sondern auch mit 63,3 Theilen Kupfer und 199,8 Theilen Quecksilber. Der Sauerstoff bildet mit dem Stickstoff fünf verschiedene Verbindungen nach folgenden Gewichtsverhältnissen, wobei das Verbindungsgewicht des Sauer-

stoffs 7,98 (s. o.), auf Wasserstoff als Einheit bezogen, zu Grunde gelegt ist:

	Stickstoff	Sauerstoff
Stickstoffoxydul	14,01 Th.	7,98 Th.
Stickstoffoxyd	14,01 „	15,96 „
Salpetrigsäure-Anhydrid	14,01 „	23,94 „
Stickstoffdioxyd	14,01 „	31,92 „
Salpetersäure-Anhydrid	14,01 „	39,90 „

Schon Proust hatte beobachtet, dass sich je zwei Elemente unter einander in verschiedenen Gewichtsverhältnissen verbinden können, und dass hierbei die Zusammensetzung sich sprungweise ändert. Das zu Grunde liegende Gesetz wurde aber erst von John Dalton 1808 (gelegentlich seiner Untersuchungen gasförmiger Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff) erkannt und ausgesprochen, und dann durch die Arbeiten von J. J. Berzelius wissenschaftlich sichergestellt. Es ist das Gesetz der multiplen Proportionen: Verbinden sich zwei Elemente in mehreren Verhältnissen, so stehen die mit gleichgrossen Gewichtsmengen des einen Elements verbundenen Gewichtsmengen des anderen unter sich in einfachen rationalen Verhältnissen. Wir können nun das oben erwähnte Gesetz über die Verbindungsgewichte (s. S. 75) derart erweitern, dass es zugleich das Gesetz der constanten und das der multiplen Proportionen mit umfasst. Es lautet alsdann: Die Elemente verbinden sich nur im Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher rationaler Vielfachen derselben. Die zusammengesetzten Körper enthalten demnach ihre Bestandtheile entweder im Verhältnisse von deren Verbindungsgewichten oder von einfachen rationalen Vielfachen dieser Verbindungsgewichte — eine sich ganz von selbst ergebende analytische Fassung des Gesetzes.

Die Lehre von den Verbindungsgewichten wurde in ihren Hauptzügen bereits von den deutschen Chemikern Karl Friedrich Wenzel (Die Lehre von der Verwandtschaft, Dresden 1777) und Jeremias Benjamin Richter (Ueber die neueren Gegenstände der Chemie; besonders im 7., 8. und 9. Stück, 1796—1798) durch Untersuchungen über die Neutralisation von Basen und Säuren und über die wechselseitige Umsetzung von Salzen entwickelt. Nach Richter's Vorgang bezeichnet man auch jetzt noch diesen Theil unserer Wissenschaft als Stoechiometrie (*τὰ στοιχεῖα*, die Bestandtheile; *μέτρον*, Maass) und die soeben besprochenen Gesetze als stoechiometrische. Aber auch hier war es Berzelius, der von

1808 an durch viele hundert genauere Analysen erst die einwandfreie thatsächliche Grundlage für diese Lehre schuf.

Zur Erklärung der merkwürdigen gesetzmässigen Mengenverhältnisse, wonach sich die Elemente mit einander verbinden, benutzte John Dalton die atomistische Hypothese — „einer der grössten Schritte, den die Chemie zu ihrer Vervollkommnung gemacht hat“ (Berzelius). Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist (vgl. S. 12), nimmt Dalton an, dass sich die elementaren Atome vorzugsweise eines mit einem verbinden; und so oft wir nur eine einzige Verbindung zwischen zwei Elementen kennen, betrachtet er sie als aus je einem Atome eines jeden zusammengesetzt. Gibt es mehrere, so betrachtet er die erste zusammengesetzt z. B. aus $A + B$, die zweite aus $A + 2B$, die dritte aus $2A + B$, die vierte aus $A + 3B$. [Neues System der chemischen Philosophie, Bd. I (1808).] Durch diese Annahme finden die Thatsachen, die in den stoechiometrischen Gesetzen ausgedrückt sind, eine überraschend einfache Erklärung. Wenn Chlorwasserstoff stets auf 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor enthält, so muss auch seine Zusammensetzung unverändert die nämliche bleiben: Gesetz der constanten Proportionen. Verbinden sich je 1 Atom Wasserstoff, Natrium, Kalium, Silber u. s. w. mit je 1 Atome Fluor, Chlor, Brom, Jod zu dem entsprechenden Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid, so müssen in allen diesen Verbindungen Fluor, Chlor, Brom, Jod in sich gleichbleibenden Verbindungsverhältnissen auftreten, d. h. die Mengen Fluor, Chlor, Brom, Jod, die sich mit einer bestimmten Menge eines der anderen Elemente vereinigen, müssen unter einander stets im Verhältnisse der Atomgewichte stehen: Gesetz der Verbindungsgewichte. Verbindet sich Jod einmal mit 1 Atom, ein anderes Mal mit 3 Atomen Chlor, so werden die Mengen Chlor, wodurch eine gegebene Menge Jod einmal in Monochlorjod, das andere Mal in Jodtrichlorid verwandelt wird, in dem Verhältnisse 1:3 (Cl:3Cl) stehen: Gesetz der multiplen Proportionen.

Wenn sich zwei Elemente nur in einem Gewichtsverhältnisse miteinander verbinden, enthält die Verbindung nach der Annahme Dalton's je 1 Atom jedes Elements. Hieraus ergibt sich sofort die Möglichkeit, die relativen Atomgewichte dieser Elemente zu bestimmen. In dem Chlorwasserstoffe kommen auf 2,75 Procente Wasserstoff 97,25 Procente Chlor. Im Falle die Dalton'sche Voraussetzung, dass er aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor besteht, richtig ist, müssen sich die Atomgewichte dieser Elemente wie 2,75:97,25 verhalten. Dalton wählte als Vergleichsstoff das specifisch leichteste Element, den Wasserstoff. Er setzte dessen Atom-

gewicht gleich 1. Das Atomgewicht des Chlors, damit verglichen, wird alsdann 35,37. Im Chlornatrium finden wir durch die Analyse auf 35,37 Theile Chlor 22,99 Theile Natrium. Unter der Voraussetzung, im Chlornatrium komme auf je 1 Atom Chlor je 1 Atom Natrium, würde die Zahl 22,99 das relative Atomgewicht des Natriums, auf Wasserstoff als Einheit bezogen, darstellen.

Wir bemerken hierbei aber auch sofort, dass die derart bestimmten relativen Atomgewichte nur dann richtig sein werden, wenn unsere Annahme über die Zahl der Atome, die sich miteinander verbinden, der Wirklichkeit entspricht. Das Wasser enthält der chemischen Analyse zufolge im Hundert 11,136 Theile Wasserstoff und 88,864 Theile Sauerstoff; auf 1 Theil Wasserstoff kommen im Wasser demnach 7,98 Theile Sauerstoff. Wenn nun im Wasser 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden ist, so wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs = 7,98 (das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit gesetzt). Es ist aber ebenso gut möglich, dass das Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff und aus 1 Atom Sauerstoff, oder aber aus 1 Atom Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff besteht etc.; im ersten Falle wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs = 15,96, im letzten aber = 3,99. Die Ergebnisse der Analyse bieten Nichts zur Lösung dieser Zweifel. In dieser Lage befand sich die Frage nach der Grösse der relativen Atomgewichte vor etwa 50 Jahren. Bei der Feststellung der Atomgewichtsgrossen liess man sich durch verschiedenartige Ueberlegungen leiten, ohne indessen eine feste, allgemein anerkannte Grundlage hierfür zu haben. Die Frage konnte nur auf Grund neuer thatsächlicher Anhaltspunkte gelöst werden; in erster Linie dienten dazu die specifischen Gewichte der chemischen Körper in Gas- oder Dampfform.

Ueber die absolute Grösse der Atomgewichte ist nichts Sicheres bekannt; ihre Kenntniss ist auch bis jetzt für rein chemische Betrachtungen unwesentlich.

Die Gasdichten der Körper. Die atomistische Molekulartheorie.

Die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod vereinigen sich mit Wasserstoff nur in einem Verhältnisse. Es ist daher die Annahme, dass in den Halogenwasserstoffen 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom des Halogens verbunden ist, die einfachste und wahrscheinlichste. Alsdann werden ihre aus der Analyse abgeleiteten Verbindungsgewichte direct ihre relativen Atomgewichte ausdrücken. Vergleicht man nun diese Atomzahlen (auf Wasserstoff = 1 bezogen, S. 13) mit den Zahlen, die ihre Gasdichten (ebenfalls auf Wasserstoff

= 1 bezogen, (S. 58), ausdrücken, so findet man das überraschende Ergebniss, dass beide Zahlreihen einander gleich sind:

Elemente	Gasdichten Luft = 1	Gasdichten Wasserstoff = 1	Atomgewichte
Wasserstoff	0,069255	1	1
Fluor	1,32	19	19
Chlor	2,45	35,37	35,37
Bromgas	5,52	79,76	79,76
Jodgas	8,75	126,53	126,53

Aus dieser Gleichheit der Atom-(Verbindungs-)Gewichte mit den Gasdichten folgt der zwingende Schluss, dass *in gleich grossen Volumem dieser elementaren Gase gleich viele Atome enthalten sind*. [So oft wir von gleich grossen Gasvolumen sprechen, setzen wir voraus, dass sich dieselben unter gleichem Druck und auf gleicher Temperatur befinden.] In der That, wenn in einem Volum Wasserstoff z. B. 1000 Atome Wasserstoff enthalten sind, die 1000 Gewichtseinheiten wiegen, und im gleich grossen Volum Chlor sich ebenfalls 1000 Atome Chlor befinden, die $1000 \times 35,37$ Gewichtseinheiten wiegen, — so muss offenbar die Beziehung zwischen den Atomgewichten dieselbe wie die zwischen den Gasdichten, den Gewichten gleich grosser Gasvolumen, sein:

$$1000 \times 1$$

$$1000 \times 35,37$$

1 Volum Wasserstoff.

1 Volum Chlor.

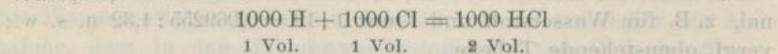
Diese Beziehungen können durch folgende Regel ausgedrückt werden: „Die Atomgewichte der Halogene sind den Gasdichten gleich, wenn beide auf dieselbe Einheit (Wasserstoff) bezogen werden.“ Wählt man für Atomgewichte und Gasdichten nicht die nämliche Einheit, bezieht man die ersten auf Wasserstoff, die letzten auf Luft, so werden sie einander proportional, z. B. für Wasserstoff und Fluor $1:19 = 0,069255:1,32$ u. s. w.; vergl. obenstehende Tabelle.

Als weitere Folgerung ergibt sich aus der Gleichheit von Atomgewicht und Gasdichte, dass sich von Wasserstoff und irgend einem Halogen stets gleich grosse Volume zu Halogenwasserstoff verbinden müssen; denn 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbindet sich z. B. mit 35,37 Gewichtstheilen Chlor zu

vergl
S. 289
Wider-
spruch

Chlorwasserstoff; 1 Gewichtstheil Wasserstoff nimmt aber auch ein genau so grosses Volum ein, wie 35,37 Gewichtstheile Chlor. Ebenso muss sich 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Bromgas zu Bromwasserstoff, mit 1 Vol. gasförmigen Jods zu Jodwasserstoff verbinden. Dies lässt sich alles durch den Versuch prüfen und wird dadurch, wie wir sehen werden, vollständig gerechtfertigt. Bevor wir aber zu diesen Versuchen übergehen, wollen wir noch besprechen, in welchem Verhältniss das Volum einer beliebigen Menge Halogenwasserstoff zu dem Volum von Wasserstoff und Halogen steht, woraus es entstanden ist. Hierbei sind wir ausschliesslich auf die Erfahrung, auf das Experiment angewiesen. Die Volumverhältnisse bei der chemischen Verbindung von Gasen sind zuerst von Gay-Lussac, zum Theil in Gemeinschaft mit A. v. Humboldt, untersucht worden (1804—1808). Gay-Lussac fasste das von ihnen Beobachtete in folgende zwei auch jetzt noch gültige Gesetze zusammen: 1) Die Gase vereinigen sich nach einfachen Volumverhältnissen; 2) das Volum des zusammengesetzten Gases steht in einem einfachen Verhältnisse zu den Volumen seiner Bestandtheile. Für die Vereinigung von Wasserstoff und Halogen zu Halogenwasserstoff hat sich ergeben, dass 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Halogen zu 2 Vol. Halogenwasserstoff zusammentreten; die Vereinigung findet demnach ohne Contraction, ohne Aenderung des Volums statt; der Halogenwasserstoff nimmt denselben Raum ein, wie vorher seine Bestandtheile: eine für die chemische Atomlehre überaus bedeutungsvolle Thatsache.

Die Gleichheit bez. Proportionalität von Gasdichte und Verbindungsgewicht hatte sich uns aus Versuchen ergeben; wir hatten daraus geschlossen, in einem Raumtheile Wasserstoff seien ebenso viele Atome enthalten wie in dem gleich grossen Raumtheile irgend eines Halogens. Wenn in einem gegebenen Volum Wasserstoff 1000 Atome Wasserstoff vorhanden sind, so finden sich im gleich grossen Volum Chlor ebenfalls 1000 Atome; bei ihrer Vereinigung entstehen daraus 1000 Theilchen Chlorwasserstoff, die, wie der Versuch zeigt, denselben Raum einnehmen, wie vorher Chlor und Wasserstoff zusammen:



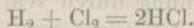
1 Vol. 1 Vol. 2 Vol.

In einem Volum Chlorwasserstoffgas wären demnach nur halb so viele Theilchen enthalten, wie im gleich grossen Volum Wasserstoff oder Chlor oder anderer Halogene. Dies widerspricht aber Allem, was wir über das physikalische Verhalten der Gase wissen. Dieselben verhalten sich, welches auch ihre chemische Zusammen-

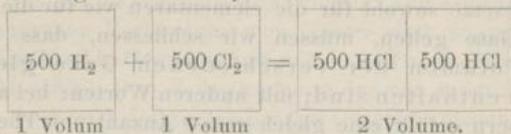
setzung sei, gegen Druckänderungen ganz gleichmässig — vorausgesetzt, dass sie weit genug vom Verflüssigungspunkte entfernt sind; bei allen ändert sich das Volum in umgekehrtem Sinne wie der Druck; wenn dieser z. B. auf das Dreifache wächst, verkleinert sich jenes auf ein Drittel: Gesetz von Boyle (1662) und Mariotte (1679). Auch die Ausdehnung durch Wärme ist für alle Gase die nämliche; für jeden Grad Celsius, um den ihre Temperatur zunimmt, vermehrt sich ihr Volumen um $\frac{1}{273}$ (= 0,003665): Gesetz von Dalton und von Gay-Lussac (1802) — vgl. unter Messen der Gase. Da diese Gesetze sowohl für die elementaren wie für die zusammengesetzten Gase gelten, müssen wir schliessen, dass in gleich grossen Volumen der verschiedenen Gase gleich viele Theilchen enthalten sind; mit anderen Worten: bei allen gasförmigen Körpern erfüllt eine gleich grosse Anzahl von Theilchen stets gleich grossen Raum. Diesen Schluss zog bereits Dalton; er hielt ihn aber gegenüber derartigen Beobachtungen, wie wir sie über die Volumverhältnisse bei der Bildung von Chlorwasserstoff kennen gelernt haben, nicht aufrecht.

Dieser Widerspruch, der lange Zeit die Einbürgerung der atomistischen Volumtheorie in die chemische Wissenschaft verhinderte, wird sehr einfach durch eine Annahme gelöst, die zwar schon im Jahre 1811 Avogadro, dann 1814 Ampère und hierauf 1829 Dumas entwickelt hat, die aber erst Ende der fünfziger Jahre nach Arbeiten von Brodie, Gerhardt, Frankland, Williamson, Kekulé, Cannizzaro u. A. allgemeine Anerkennung fand. Hiernach muss zwischen Molekül (von *molecula*, Massentheilchen) und Atom unterschieden werden (s. S. 11). In den Gasen sind die kleinsten, für sich bestehenden Theilchen nicht die Atome (Ausnahmen davon werden wir noch kennen lernen; vgl. auch S. 57 über die Dampfdichte der Halogene), sondern die Moleküle. Dass die kleinsten Theile, die Moleküle, eines zusammengesetzten Körpers aus mehreren Atomen bestehen, ist offenbar; bei weiterer Theilung zerfällt ein solches Molekül in verschiedenartige Bestandtheile: ein Molekül Chlorwasserstoff in Wasserstoff und Chlor; aber auch die elementaren Körper bilden im freien Zustande Moleküle, die aus mehreren, gewöhnlich aus zwei Atomen bestehen. Die früher abgeleitete Regel, dass in gleich grossen Volumen der elementaren Gase gleich viele Atome enthalten seien (s. S. 79), muss daher folgendermaassen gefasst werden: die Anzahl der Moleküle in der Raumeinheit ist bei allen Gasen gleich — eine Regel, die gewöhnlich als die von Avogadro bezeichnet wird.

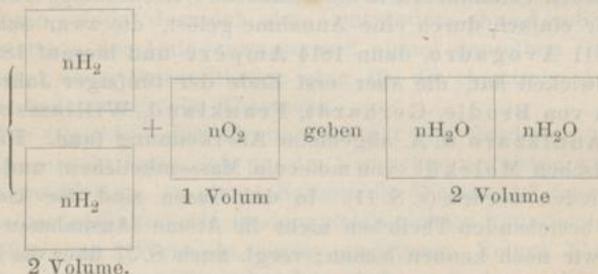
Bei dieser Annahme verschwindet der Widerspruch zwischen dem aus chemischen und dem aus physikalischen Beobachtungen Gefolgerten. Den Vorgang bei der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor müssen wir folgendermaassen auffassen: 1 Mol. Wasserstoff, das aus 2 Atomen besteht, wirkt auf 1 Mol. Chlor, ebenfalls aus 2 Mol. bestehend, wobei 2 Mol. Chlorwasserstoff gebildet werden:



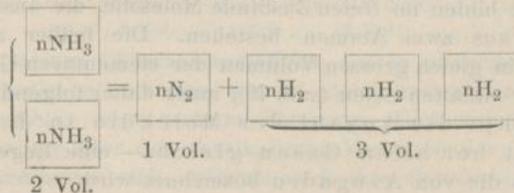
Nun wird es begreiflich, dass der Chlorwasserstoff im gleich grossen Volum ebensoviel Moleküle enthält wie der Wasserstoff oder das Chlor. Dies wird aus folgender Darstellung ersichtlich, die sich an das auf Seite 79 gewählte Beispiel anschliesst:



In ähnlicher Weise geben 2 Volume Wasserstoff (2n Moleküle enthaltend) mit 1 Volum Sauerstoff (n Moleküle enthaltend) 2 Volume Wasserdampf — mithin 2n Moleküle Wasser, H₂O. In 2n Molekülen Wasser sind 2n Atome Sauerstoff enthalten, demnach in n Molekülen Sauerstoff 2n Atome Sauerstoff — oder *ein Sauerstoffmolekül besteht aus 2 Atomen*:



Betrachten wir noch ein analytisches Beispiel. 2 Vol. (2n Mol.) Ammoniakgas zerfallen unter dem Einflusse des elektrischen Funkens in 1 Vol. Stickstoff (n Mol.) und 3 Vol. Wasserstoff (je n Mol.). Hieraus ergibt sich in gleicher Weise wie beim vorigen Beispiele, dass auch das Stickstoffmolekül aus 2 Atomen besteht:



Ebenso lässt sich herleiten, dass das Phosphormolekül aus 4 Atomen Phosphor (P_4) besteht u. s. w.

Durch viele andere Thatsachen wird die Annahme, dass die Atome eines Elements zu Molekülen mit einander verbunden sind, bestätigt, so z. B. durch das Bestehen der allotropischen Modificationen der Elemente (vgl. Ozon), durch die chemischen Reactionen (vgl. Wasserstoffsperoxyd), durch die besondere Wirkung der Elemente im Entstehungsmomente. Wir sahen (S. 54), dass der durch Chlor aus Wasser ausgeschiedene Sauerstoff viel energischer wirkt, als der freie Sauerstoff. Aehnlich wirken im *Entstehungsmomente* — *in statu nascendi* — auch andere Elemente, namentlich der Wasserstoff. Auf Grund der atomistisch-molekularen Anschauung erklärt sich dies sehr leicht. Die freien Elemente (ihre Moleküle) sind Verbindungen gleichartiger Atome, deren chemische Affinität mithin schon theilweise gesättigt ist. Im Augenblicke der Ausscheidung aber aus ihren Verbindungen treten die Elemente in freien Atomen auf, die, bevor sie sich mit einander zu Molekülen verbinden, kraftvoller wirken müssen, als nachher.

Wir wollen nunmehr die Versuche besprechen, die zur Erläuterung des über die Volumverhältnisse der Gase Gesagten dienen.

1) Man zersetzt die concentrirte wässrige Lösung von Chlorwasserstoffsäure durch Einwirkung des galvanischen Stromes und fängt das an den verschiedenen Polen ausgeschiedene Chlor- und Wasserstoffgas getrennt auf. Die Elektrolyse kann in einem Voltameter ausgeführt werden (Fig. 58). Geeigneter dazu ist der Apparat von Hofmann (Fig. 59)¹⁾. Zwei cylindrische Glasröhren, die an ihren oberen Enden mit Hähnen versehen sind, sind an den unteren Enden mit einander und mit einer Trichterröhre verbunden; diese dient dazu, den Apparat mit Flüssigkeit zu füllen, wie auch, um durch Nachgiessen die angesammelten Gase aus den Schenkelröhren austreten zu lassen. Die Platinelektroden sind im untern Theile der beiden Röhren eingeschmolzen. Bei einer anderen Einrichtung des Hofmannschen Apparates (Fig. 60, S. 84) werden die Elektroden vermittelst Kautschukstüpsel eingesetzt. Wenn die sich ausscheidenden Gase (im gegebenen Falle das Chlor) auf Platin

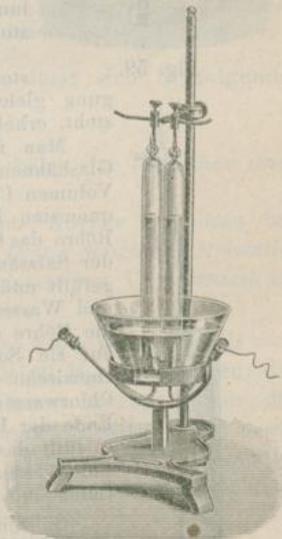


Fig. 58.

1) In Fig. 59 ist das Volumverhältniss der beiden Gase bei der Elektrolyse des Wassers veranschaulicht; vgl. hierüber auf S. 101.

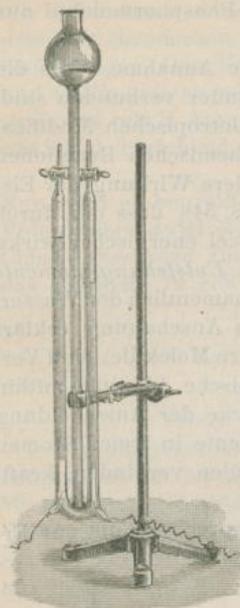


Fig. 59.

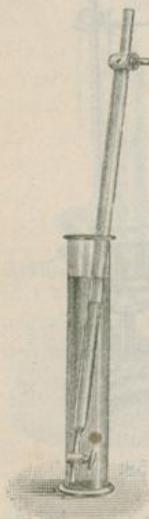


Fig. 61.

einwirken, so wendet man Kohlenelektroden an.

Zur Elektrolyse des Chlorwasserstoffs füllt man den Apparat mit concentrirter Salzsäure, die mit dem 10fachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt ist, schliesst alsdann die Glashähne und verbindet die Elektroden mit den Polen der galvanischen Batterie. Als bald scheiden sich in beiden Röhren Gase aus, und zwar zu gleich grossen Volumen; das am positiven Pol ausgeschiedene Gas erweist sich als Chlor, das andere, brennbare, ist Wasserstoff.

Dieser Versuch zeigt, dass der Chlorwasserstoff sich in gleich grosse Volume Chlor und Wasserstoff zerlegt.

2) Dass Chlorwasserstoff auch durch Vereinigung gleich grosser Volume Chlor und Wasserstoff entsteht, erhellt aus folgendem Versuche:

Man füllt eine cylindrische, an beiden Enden mit Glashähnen versehene Glasröhre (Fig. 61) mit gleich grossen Volumen Chlor und Wasserstoff. Dies geschieht am bequemsten in der Weise, dass man durch die trockene Röhre das Gasgemenge leitet, das sich bei der Elektrolyse der Salzsäure entwickelt. Die Röhre muss im Dunkeln gefüllt und aufbewahrt werden, da im Tageslichte Chlor und Wasserstoff sich zu Salzsäure vereinigen. Nachdem die Röhre mit dem Gasgemenge gefüllt ist, richtet man auf sie Sonnenlicht oder Magnesiumlicht, wodurch die chemische Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff bewirkt wird. Taucht man nun das untere Ende der Röhre in Wasser und öffnet den untern Hahn, so füllt das Wasser schnell die Röhre an, indem es den Chlorwasserstoff verschluckt; aller Wasserstoff und alles Chlor sind verschwunden.

3) Eine Abänderung dieses Versuches belehrt uns über das Verhältniss des Volumens des Chlorwasserstoffgases zu den Volumen seiner Bestandtheile. Oeffnet man die mit gleich grossen Volumen Chlor und Wasserstoff gefüllte Röhre nach der Explosion unter Quecksilber, so bemerkt man keine Volumveränderung, obgleich das Ge-

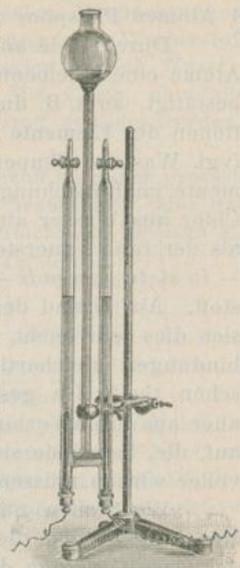


Fig. 60.

menge von Chlor und Wasserstoff in Chlorwasserstoff verwandelt ist. Wir beobachten also, dass das Gemenge Chlor und Wasserstoff dasselbe Volumen Chlorwasserstoff liefert, oder dass, wie es gewöhnlich ausgedrückt wird, *1 Volum Chlor und 1 Volum Wasserstoff 2 Volume Chlorwasserstoff geben.*

Dies ergibt sich auch durch folgenden Versuch. In eine gebogene, mit Quecksilber gefüllte Röhre (Fig. 62) leitet man trockenen Chlorwasserstoff und führt dann in die Krümmung des oberen Theiles der Röhre ein Stückchen Natrium ein. Erhitzt man nun das Natrium mit einer Flamme, so wird der Chlorwasserstoff zersetzt; das Chlor verbindet sich mit dem Natrium zu festem Chlornatrium, während freier Wasserstoff ausgeschieden wird. Bei der Messung des zurückbleibenden Wasserstoffs findet man, dass sein Volum genau die Hälfte des angewandten Volums Chlorwasserstoff beträgt.



Fig. 62.

Auf dieselbe Weise lässt sich nachweisen, dass in 2 Volumen Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffgas je 1 Volum Wasserstoff enthalten ist. Aus den Gasdichten des Brom- und Joddampfes ergibt sich ferner, dass die mit 1 Volum Wasserstoff sich bindenden Mengen dieser Elemente in Gasform ebenfalls 1 Volum erfüllen. Mithin geben *1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Bromdampf 2 Volume Bromwasserstoff, und 1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Joddampf 2 Volume Jodwasserstoff.*

Das im Vorhergehenden Entwickelte lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

- 1) *Alle Körper bestehen aus Atomen.*
- 2) *Die Atome vereinigen sich zu Molekülen der einfachen und zusammengesetzten Körper.*
- 3) *Gleich grosse Volume gasförmiger Körper enthalten bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viel Moleküle.*
- 4) *Die Gasdichten stehen daher in demselben Verhältnisse zu einander wie die Molekulargewichte.*

Die Gasdichte wird gewöhnlich auf das Atom Wasserstoff $H = 1$, das Molekulargewicht dagegen auf das Molekül $H_2 = 2$ bezogen; die Gasdichte (das spezifische Gewicht des Gases) beträgt daher die Hälfte des Molekulargewichts. Das Atomgewicht wird auf Wasserstoff $H = 1$ bezogen, — daher sind die Gasdichten der Elemente, deren Moleküle aus zwei Atomen bestehen, gleich den Atomgewichten:

Atome.	Moleküle.	Gasdichten.
$H = 1$	$H_2 = 2$	1
$Cl = 35,37$	$Cl_2 = 70,74$	35,37
$Br = 79,76$	$Br_2 = 159,52$	79,76

Atome.	Moleküle.	Gasdichten.
J = 126,53	J ₂ = 253,06	126,53
	HCl = 36,37	18,18
	HBr = 80,76	40,38
	HJ = 127,53	63,76
O = 15,96	O ₂ = 31,92	15,96
	H ₂ O = 17,96	8,98
N = 14,01	N ₂ = 28,02	14,01
	H ₃ N = 17,01	8,50
P = 30,96	P ₄ = 123,84	61,92
	H ₃ P = 33,96	16,98

Durch Bestimmung der Gasdichte können wir nur das Molekulargewicht eines Elementes, das sich in Gasform befindet, feststellen; über die Grösse des Atomgewichts bleiben wir dabei ganz im Unsicheren. Das Chlormolekül wiegt, der Gasdichte zufolge, in den von uns gewählten Einheiten 70,74 und besteht aus zwei Atomen (Cl₂), wenn man das Atomgewicht Cl = 35,37 annimmt. Das Atomgewicht könnte aber auch nur die Hälfte (oder ein anderes Submultiplum) von 35,37 betragen; alsdann bestände das Molekül Chlor aus 4 Atomen (Cl₄ = 70,74, Cl = 17,68); die Formel des Chlorwasserstoffs würde HCl₂. Da sich aber aus der Analyse und aus den Gasdichtebestimmungen sehr vieler, besonders organischer Substanzen ergibt, dass die kleinste Menge von Chlor im Moleküle eines vergasbaren Körpers stets durch 35,37 ausgedrückt werden muss, so dürfen wir auch diese Zahl als Atomgewicht annehmen. Dass die derart abgeleiteten Atomgewichte nicht zu gross gefunden sind, sondern den wirklichen Atomgewichten entsprechen, ergibt sich aus der Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den aus den specifischen Wärmen der Elemente abgeleiteten Atomgewichten. Die volle Gewissheit ihrer Richtigkeit aber erlangen wir erst durch das Gesetz der Periodicität, das aus diesen Zahlen erschlossen wird.

Die Gesammtheit dieser aus Thatsachen zwingend abgeleiteten Annahmen und Schlussfolgerungen bildet die der jetzigen Chemie zu Grunde liegende atomistische Molekularlehre. Da diese Lehre die Gewichtsverhältnisse, wonach die verschiedenen Körper chemisch aufeinander einwirken, vollständig erklärt und grossentheils voraussehen lässt, da sie auch durch Erscheinungen rein physikalischer Natur bestätigt wird und somit einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt hat, gebührt ihr mit Recht der Titel einer Theorie.

Gruppe des Sauerstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, die sich unter einander ihrem chemischen Verhalten nach in sehr vieler Beziehung gleichen. Sie verbinden sich mit 2 Atomen Wasserstoff.

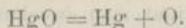
1. Sauerstoff.

Atom: O = 15,96. Molekül: O₂ = 31,92.

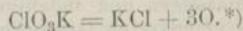
Der Sauerstoff (Oxygenium) ist das auf der Erde verbreitetste Element. Im freien Zustande findet er sich in der Luft; in Verbindung mit Wasserstoff bildet er das Wasser. Er ist ein wesentlicher Bestandtheil der meisten mineralischen und organischen Körper.

Der Sauerstoff wurde zuerst von dem Engländer Priestley (1774) und fast gleichzeitig von Scheele, einem geborenen Stralsunder, als eigenthümlicher Stoff erkannt, aber erst der grosse französische Chemiker Lavoisier klärte (1774—1781) die wichtige Rolle auf, die dem Sauerstoff bei der Verbrennung und der Athmung zukommt.

Darstellung. Man erhitzt rothes Quecksilberoxyd, eine Verbindung von Quecksilber mit Sauerstoff, in einer gläsernen Retorte; hierbei zersetzt sich das Oxyd in Quecksilber und gasförmigen Sauerstoff:

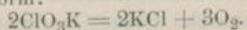


Gewöhnlich wird im Laboratorium der Sauerstoff nach folgender Methode dargestellt. Man erhitzt Kaliumchlorat, eine Verbindung von Kalium, Chlor und Sauerstoff in einer gläsernen Retorte (Fig. 63) oder in einem Kölbchen, wobei es sich in festes Chlorkalium und Sauerstoff zersetzt:



Die Gasentwicklung geht gleichmässiger vor sich und verlangt eine weniger hohe Temperatur, wenn man das zerriebene Kaliumchlorat mit etwas Eisenoxyd oder Mangansuperoxyd mengt. Der entweichende Sauerstoff wird über Wasser aufgefangen.

*) Die hier, im Früheren und auch in der Folge oftmals gebrauchten Gleichungen sollen nur die Art der Reaction und die daran theilnehmenden relativen Gewichtsmengen ausdrücken. Man muss dabei aber nicht ausser Acht lassen, dass die freien Atome nur vorübergehend vorhanden sind und sich sofort zu Molekülen vereinigen. Molekular geschrieben hat die Gleichung folgende Form:



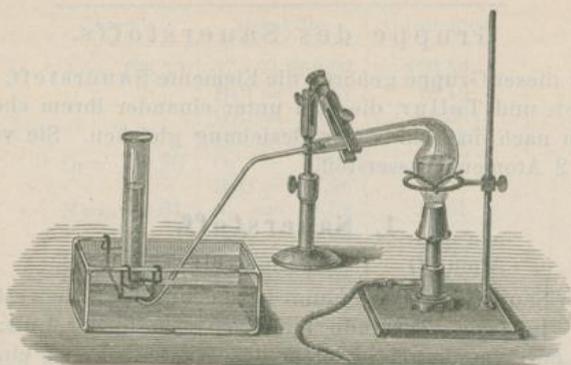
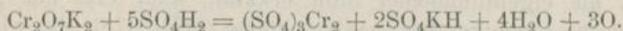


Fig. 63.

Sehr reinen Sauerstoff erhält man auch durch Erwärmen von Kaliumdichromat und Schwefelsäure.



Ausser nach diesen Methoden kann der Sauerstoff noch nach vielen andern dargestellt werden: so durch Glühen von Mangansuperoxyd oder Baryumsuperoxyd, durch Zersetzen von Schwefelsäure in der Glühhitze, durch Kochen einer Lösung von Chlorkalk mit etwas Kobaltsalz etc. Wir werden diese in der Technik angewandten Methoden im Späteren genauer betrachten.

Im Laboratorium gewinnt man zweckmässig Sauerstoff auch durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf ein Gemenge von Baryumsuperoxyd (2 Th.) mit Mangansuperoxyd (1 Th.), das schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff entwickelt. Formt man das Gemenge mit Gyps (1 Th.) und etwas Wasser zu festen Stücken, so kann man die Entwicklung des Sauerstoffs (ähnlich wie die des Chlors, s. S. 52) bequem im Kipp'schen Apparat ausführen (Berl. Ber. **20** (1887), 1585). Nach Kassner erhält man einen gleichmässigen und andauernden Strom von Sauerstoff durch Uebergiessen eines gepulverten Gemisches von 1 Th. Baryumsuperoxyd und $2\frac{1}{2}$ Th. Ferridcyankalium (rothem Blutlaugensalz) mit Wasser: $\text{BaO}_2 + \text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6 = \text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{BaK}_6 + \text{O}_2$. — Durch Elkan in Berlin wird jetzt in Stahlcylindern auf 100 Atmosphären comprimierter Sauerstoff in den Handel gebracht, der nach einem Verfahren von Boussingault-Brin dargestellt wird: durch Erhitzen von Baryumsuperoxyd unter vermindertem Druck auf ca. 700^0 : $\text{BaO}_2 = \text{BaO} + \text{O}$; das hierbei entstehende Baryumoxyd wird unter erhöhtem Druck durch den Sauerstoff der Luft in Superoxyd zurückverwandelt. In ähnlicher Weise lässt sich nach Kassner auch Calciumplumbat PbO_4Ca_2 benutzen; unter geeigneten, später zu erörternden Bedingungen zerfällt es in Bleioxyd, Calciumoxyd und Sauerstoff: $\text{PbO}_4\text{Ca}_2 = \text{PbO} + 2\text{CaO} + \text{O}$.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und ohne Geschmack. Seine Gasdichte beträgt 15,96 (H = 1)

oder 1,10563 (Luft = 1). 1 Liter Sauerstoff wiegt unter 45° Breite bei 0° C. und 760 mm Druck im Meeresniveau 1,429234 Gramm (15,96 mal mehr als 1 Liter Wasserstoff — s. S. 44); sein spezifisches Volum beträgt 699,47 ccm (s. S. 44). In Wasser ist er wenig löslich; 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 4,1 Volum, bei 15° 2,9 Volum Sauerstoff. Leichter löst er sich in absolutem Alkohol (28 Vol. in 100 Vol.).

Die kritische Temperatur des Sauerstoffs liegt bei -118° , der kritische Druck beträgt 50 Atmosphären (s. S. 47). Der flüssige Sauerstoff siedet unter 1 Atm. Druck bei 184° , unter 9 mm Druck bei -225° . Sein specif. Gewicht beträgt bei -118° 0,65, bei -139° 0,87 und bei -184° (der Siedetemperatur unter gew. Druck) 1,124.

Der Sauerstoff geht mit allen Elementen, mit Ausnahme allein des Fluors, Verbindungen ein; mit den meisten Elementen vereinigt er sich direct, häufig unter Licht- und Wärmeentwicklung (s. S. 60). Die Verbrennung brennbarer Körper an der Luft beruht auf ihrer Vereinigung mit Sauerstoff, von dem in der Luft gegen 23% enthalten sind. Ebenso werden die Athmungserscheinungen der Thiere durch den Sauerstoffgehalt der Luft bedingt, — daher die früheren Bezeichnungen des Sauerstoffs als Feuerluft oder Lebensluft. In reinem Sauerstoff gehen die Verbrennungserscheinungen viel lebhafter vor sich. Glühende Kohle oder ein glimmender Spahn entzünden sich in Sauerstoff sogleich und brennen mit hellem Licht; dies Verhalten dient zur Erkennung des reinen Sauerstoffgases. Schwefel und Phosphor, an der Luft entzündet, verbrennen in Sauerstoff mit intensiver Lichtentwicklung. Sogar Eisen vermag in ihm zu brennen. Zur Ausführung dieses Versuches nimmt man eine ausgeglühte stählerne Uhrfeder, befestigt an ihrem unteren Ende ein Stück Zunder, zündet ihn an und senkt die Feder in ein Gefäss mit Sauerstoffgas; alsbald entflammt der Zunder und entzündet das Eisen, das mit äusserst hellem Lichte unter Funken sprühen verbrennt. (Um das Gefäss vor den abschmelzenden glühenden Eisenoxydkügelchen zu schützen, bedeckt man den Boden mit einer Sandschicht.) Das Verbrennen von Eisen lässt sich überdies in jeder Flamme ausführen, wenn man in sie einen Sauerstoffstrom leitet.

Mit Wasserstoff verbindet sich der Sauerstoff zu Wasser. Die Vereinigung wird bewirkt durch Glühhitze (Berührung mit einer Flamme), durch den elektrischen Funken oder auch durch die Einwirkung von Platinschwamm (S. 46). Ebenso wirkt Palladiumasbest; von allen brennbaren Gasen verbindet sich unter dessen Einfluss nur der Wasserstoff mit Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wasserstoff brennt in Sauerstoff mit Flamme, umgekehrt

muss daher auch Sauerstoff in Wasserstoff brennen; man zeigt dies auf dieselbe Weise wie beim Chlorwasserstoff (S. 60). Ein Gemenge von Wasserstoff- und Sauerstoffgas verknallt heftig — am stärksten, wenn auf 1 Volum Sauerstoff 2 Volume Wasserstoff kommen; ein solches Gemenge wird Knallgas genannt. Die Explodirbarkeit lässt sich ganz gefahrlos durch folgenden Versuch zeigen. Man füllt eine enghalsige Flasche von 150—250 ccm Inhalt unter Wasser zu $\frac{2}{3}$ mit Wasserstoff und $\frac{1}{3}$ mit Sauerstoff und schliesst die Oeffnung mittelst eines Korkes; dann umwickelt man die Flasche mit einem Handtuch, entfernt den Kork und nähert die Oeffnung einer Flamme. Es erfolgt eine heftige Explosion, meistens unter Zertrümmerung der Flasche. Die Entzündungstemperatur des Knallgases liegt nach V. Meyer und A. Münch bei ungefähr 650° [Berl. Ber. 26 (1893), III, 2421].

Die Knallgasflamme leuchtet nur wenig, besitzt aber eine sehr hohe Temperatur und dient daher zum Schmelzen sehr schwer schmelzbarer Körper, z. B. von Platin. Zur Gewinnung einer dauernden Knallgasflamme benutzt man Ausströmungsröhren besonderer Bauart (Fig. 64); durch die äussere Röhre W wird aus einem

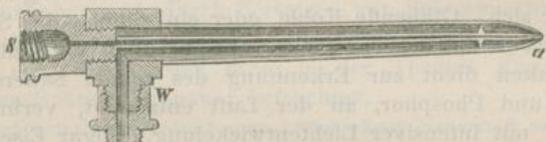
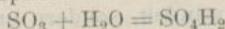


Fig. 64.

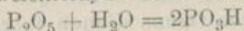
Behälter Wasserstoff, durch die innere S Sauerstoff geleitet, und das Gemenge an der Mündung a angezündet. Richtet man eine solche Knallgasflamme auf ein Stück gebrannten Kalk oder Zirkon, so wird es weissglühend und leuchtet mit äusserst hellem Lichte — Drummond'sches Kalklicht, Zirkonlicht.

Der Process der Vereinigung des Sauerstoffs mit andern Körpern wird Oxydation genannt. Diese Bezeichnung, wie auch der von Lavoisier gegebene Name Oxygenium (von $\delta\acute{\xi}\acute{\iota}\varsigma$, scharf und $\gamma\epsilon\rho\rho\acute{\alpha}\omega$, ich erzeuge; Säureerzeuger) rührt daher, dass bei der Oxydation zuweilen Säuren gebildet werden. Dies lässt sich leicht bei den vorhin angeführten Verbrennungsversuchen nachweisen; schwenkt man die Gefässe, worin z. B. Kohle, Schwefel oder Phosphor verbrannt wurden, mit Wasser aus, so nimmt das Wasser sauren Geschmack an und röthet blaues Lackmuspapier. Man

glaubte früher, dass die Säurebildung stets durch Sauerstoff bedingt sei. Wir haben aber schon gesehen, dass die Haloidsäuren Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff keinen Sauerstoff enthalten. Nur einige Elemente, und zwar vorwiegend Metalloxyde, geben bei der Vereinigung mit Sauerstoff Säuren, oder richtiger Oxyde, die mit Wasser Säuren bilden. So entstehen aus den säurebildenden Oxyden des Schwefels und Phosphors mit Wasser folgende Säuren:

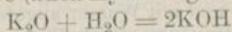


Schwefeltriöxyd Schwefelsäure

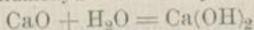


Phosphorpentoxyd Metaphosphorsäure.

Die Metalle dagegen geben mit Sauerstoff meist Oxyde, die mit Wasser die Hydroxyde (auch Hydrate genannt) oder Basen bilden:



Kaliumoxyd Kaliumhydroxyd



Calciumoxyd Calciumhydroxyd.

Durch Wechselwirkung der Säuren und Basen entstehen die Salze (vgl. S. 63).

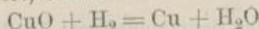
Dann aber giebt es auch noch sogenannte indifferente Oxyde, die mit Wasser weder Säuren noch Basen bilden; z. B.:



Stickstoffoxydul Stickstoffoxyd Bleisuperoxyd.

Die Oxydation wird nicht nur durch freien Sauerstoff oder sauerstoffreiche Körper bewirkt, sondern häufig auch durch die Halogene hervorgerufen; die Halogene zerlegen zunächst Wasser unter Abscheidung von Sauerstoff, der dann weiter oxydirend wirkt (vgl. S. 54).

Ein der Oxydation entgegengesetzter Vorgang, die Entziehung von Sauerstoff, wird Reduction genannt (s. S. 67). Wasserstoff (namentlich im Entstehungszustande) und Wasserstoff leicht abgebende Körper (wie Jodwasserstoff) wirken reducierend. Die meisten Metalloxyde werden in der Glühhitze durch Wasserstoff unter Bildung von Wasser reducirt, z. B.:



Kupferoxyd Kupfer.

Ozon O_3 .

Das Ozon, 1840 von Schönbein entdeckt, ist, wie später nachgewiesen wurde, eine besondere Modification des Sauerstoffs, die sich durch eigenthümlichen Geruch und grosse Reactionsfähigkeit auszeichnet und daher auch activer Sauerstoff genannt wurde. Es entsteht aus Sauerstoff auf sehr verschiedene Weise,

und zwar häufig bei der Bildung von freiem Sauerstoff, oder wenn Sauerstoff an einer Reaction theilnimmt. So bei der Zerlegung von Superoxyden durch concentrirte Schwefelsäure, bei der Elektrolyse von Wasser (am positiven Pol), ferner bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor, bei Verbrennungen von Kohlenwasserstoffen, bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Sauerstoff oder Luft. In allen diesen Fällen wird nie aller Sauerstoff in Ozon umgewandelt, sondern nur eine geringe Menge desselben — im günstigen Falle bis 5,6%.

Zur Darstellung des Ozons dienen folgende Verfahren:

1) In eine geräumige Flasche bringt man einige Stücke Stangenphosphor, übergießt sie zur Hälfte mit Wasser und lässt sie einige Stunden stehen. Oder man leitet Sauerstoff über Phosphorstückchen, die sich in einer Glasröhre befinden und mit Wasser angefeuchtet sind. In grösserer Menge entsteht Ozon, wenn man statt Wasser Kaliumdichromatlösung anwendet.

2) Man lässt die dunkle elektrische Entladung auf Luft oder Sauerstoff einwirken. Hierzu dient eine Siemens'sche Inductionsröhre (Fig. 65), die aus einer von Aussen mit Stanniol belegten Glasröhre besteht, in deren Innerem sich eine engere, von innen belegte Glasröhre befindet. Zwischen

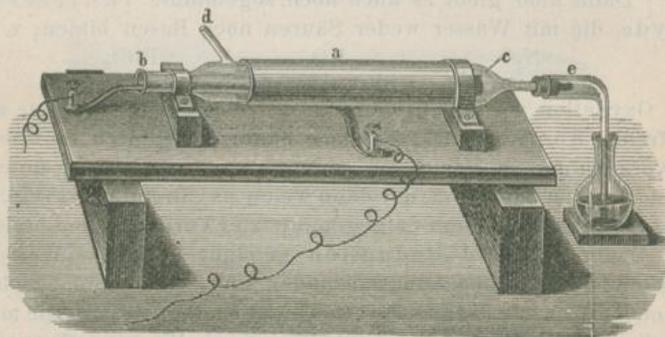
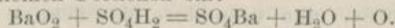


Fig. 65.

beiden Röhren kreist der Sauerstoffstrom; die beiden Belegungen werden mit der Inductionsspirale oder mit den Polen der Holtz'schen Elektrisirmaschine verbunden. Sehr geeignet zur Ozonisierung ist auch die Inductions-röhre von Berthelot, bei der die Metallbeläge durch verdünnte Schwefelsäure ersetzt sind.

3) Man trägt in kalte Schwefelsäure Barymsuperoxyd (oder Kaliumpermanganat) in kleinen Portionen ein:

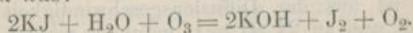


Der entweichende Sauerstoff ist ziemlich reich an Ozon und wird über Wasser aufgefangen.

Das Ozon besitzt einen höchst durchdringenden, chlorähn-

lichen Geruch (*ὄζον*, riechen), der bei längerem Einathmen Uebelkeit hervorrufft. In langer Schicht zeigt das Ozon eine bläuliche Farbe. Unterwirft man ozonisirte Luft bei sehr niedriger Temperatur einem starken Druck (von 150 Atm.), oder leitet man ozonisirten Sauerstoff durch ein mittelst siedenden Sauerstoffs auf -184° abgekühltes Röhrchen, so verdichtet sich das Ozon zu einer blauen Flüssigkeit, die unter gew. Druck bei -106° siedet. In ein Glasröhrchen eingeschmolzen, verwandelt sich das flüssige Ozon in ein blaues Gas, das durch Abkühlen mit siedendem Aethylen wieder verflüssigt werden kann.

Bei gew. Temperatur ist das Ozon ziemlich beständig; beim Erhitzen über 300° wird es rasch in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Wasser besitzt nach neuen Versuchen von Mailfert für Ozon ein 15mal grösseres Lösungsvermögen als wie für Sauerstoff; bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es etwa die Hälfte seines Volumens an Ozon auf. In der Lösung verwandelt sich Ozon allmählich in gewöhnlichen Sauerstoff, ohne dass Wasserstoffsperoxyd gebildet wird. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Sauerstoff wirkt das Ozon, namentlich im feuchten Zustand, schon bei mittlerer Temperatur stark oxydirend. Phosphor, Schwefel, Arsen werden zu Phosphorsäure, resp. Schwefelsäure und Arsensäure, Ammoniak wird zu salpetriger Säure und Salpetersäure oxydirt; Silber und Blei werden in die entsprechenden dunkelbraunen Superoxyde verwandelt, — mit Bleisalz getränktes Fliesspapier wird daher durch Ozon gebräunt. Aus einer Lösung von Jodkalium scheidet das Ozon sofort Jod aus:



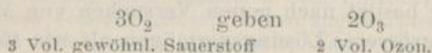
Es oxydirt ferner alle organischen Substanzen; die zur Ozondarstellung dienenden Apparate müssen daher ohne Anwendung von Kautschuk zusammengestellt sein. Die Lösungen von Farbstoffen, wie Indigo und Lackmus, werden entfärbt. Sehr kennzeichnend ferner ist für das Ozon seine Fähigkeit, alkoholische Guajakharzinctur zu bläuen.

Zur Erkennung des Ozons dient gewöhnlich sogenanntes Jodkaliumstärkepapiert (Schönbein). Man erhält es, indem man in sehr dünnen, mit etwas Jodkalium versetzten Stärkekleister weisses Fliesspapier taucht. Das durch Ozon aus dem Jodkalium freigemachte Jod färbt das Stärkepapiert blau. Aus der Schnelligkeit und Intensität der Färbung lässt sich annähernd die Ozonmenge bestimmen; die Reactionsfähigkeit ist jedoch durch Wasserdampf sehr beeinflusst. Genauer als mittelst Jodkaliumstärkepapiert gelingt der Nachweis von Ozon durch Thalliumoxydulhydrat; ein mit dessen wässriger Lösung getränktes Papier wird braun gefärbt. Ferner kann zur Prüfung auf Ozon auch mit Guajakharzinctur oder mit Bleiacetatlösung getränktes Papier dienen; jenes wird gebläut, dieses gebräunt.

Aber auch andere Körper bläuen die Jodkaliumstärke und Guajakinctur, wie z. B. Chlor, Brom, Stickstoffdioxyd etc. Um das Ozon von diesen Substanzen zu unterscheiden, verfährt man folgendermaassen (Houzeau). Man nimmt zwei Streifen von violetter Lackmuspapier, von denen einer mit Jodkalium getränkt ist, und setzt sie der Einwirkung des zu prüfenden Gases aus; nur bei Gegenwart von Ozon wird aus dem Jodkalium Kali gebildet, welches das violette Lackmuspapier blau färbt (s. S. 63); das zweite Papier dient dazu, die Abwesenheit von Ammoniak festzustellen.

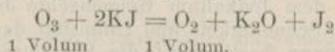
Alle angeführten Reactionen des Ozons werden auch durch Wasserstoffsperoxyd, obgleich weniger schnell, hervorgerufen. Die einzige Reaction, wodurch geringe Mengen von Ozon scharf vom Wasserstoffsperoxyd unterschieden werden können, besteht in der nur durch Ozon bewirkten Schwärzung eines blanken Silberblechs.

Das Ozon ist Sauerstoff, dessen Moleküle aus 3 Atomen O bestehen:



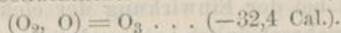
Dies geht aus folgenden Versuchen hervor. Bei der Ozonisirung von Sauerstoff vermindert sich sein Volum; durch Erhitzen (wobei Ozon wieder in Sauerstoff umgewandelt wird) wird das ursprüngliche Volum wieder hergestellt. Bringt man ein bestimmtes Volum ozonisirten Sauerstoff in Berührung mit Terpentinöl oder Zimmtöl, so wird alles Ozon absorbiert und das Gasvolum verringert sich. Vergleicht man nun diese Abnahme, welche dem Ozon-Volum entspricht, mit der Ausdehnung, die ein gleich grosses Volum desselben ozonisirten Sauerstoffs beim Erhitzen erleidet, so findet man, dass die Abnahme doppelt so gross ist wie die Zunahme; dies bedeutet, dass 1 Volum Ozon $1\frac{1}{2}$ Volume Sauerstoff giebt (Soret). Hieraus folgt, dass das spezifische Gewicht des Ozons $1\frac{1}{2}$ mal grösser sein muss als das des gewöhnlichen Sauerstoffs, und dass, wenn das Molekül Sauerstoff aus 2 Atomen besteht, das Molekül Ozon 3 Atome enthalten muss. Dieser Schluss wird durch die Gasdichte des Ozons bestätigt. Dieselbe ist aus der Diffusionsgeschwindigkeit von ozonisirtem Sauerstoff ermittelt und zu 24 ($H=1$) gefunden worden (Graham). Das Molekulargewicht des Ozons ist daher $24 \times 2 = 48$, eine Zahl, die mit dem verdreifachten Atomgewicht des Sauerstoffs ($3 \times 15,97 = 47,9$) nahe übereinstimmt. Die Molekularformel des Ozons ist daher O_3 .

Bei der Einwirkung des Ozons auf oxydirbare Körper, wie auf Jodkalium und Quecksilber findet keine Volumveränderung des Gases statt, obgleich alles Ozon verschwindet. Es folgt daraus, dass bei der Oxydation das Ozon nur mit einem Atom Sauerstoff wirkt, während die beiden anderen Atome freien Sauerstoff bilden, der dasselbe Volum einnimmt, wie das Ozon:



In Folge dieses Verhaltens wird das Ozon auch oxydirter Sauerstoff genannt, d. h. freier Sauerstoff (O_2), der mit noch einem Atom Sauerstoff verbunden ist.

Thermochemisches Verhalten. Das Ozon ist in Beziehung zum gewöhnlichen Sauerstoff eine endothermische Verbindung; es bildet sich aus ihm unter beträchtlicher Wärmeaufnahme (vgl. S. 19):



Hieraus erklärt sich, warum die Bildung des Ozons nur schwierig erfolgt; sie bedarf einer bedeutenden Energiezufuhr. Die nöthige Energie kann entweder direct in Form von Wärme oder Elektrizität (elektrischer Funken, dunkle elektrische Entladung) zugeführt werden, oder sie wird der Bildungswärme der anderen, bei derselben Reaction entstehenden exothermischen Verbindung entnommen, — so bei der Bildung des Ozons durch die Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure.

Als endothermische Verbindung ist das Ozon wenig beständig und geht leicht in gewöhnlichen Sauerstoff über. Hierbei befindet sich der Sauerstoff wie im Entstehungszustande ($O_3 = O_2 + O$; vgl. S. 54) und daraus erklärt sich, warum Ozon viel kräftiger als wie gewöhnlicher Sauerstoff wirkt. Hierzu kommt noch, dass bei den Oxydationen mit Ozon 32,4 Calorien Wärme mehr entwickelt werden als bei solchen mit gewöhnlichem Sauerstoff.

Der Sauerstoff tritt mithin im freien Zustande in zwei verschiedenen Arten, zwei allotropischen Modificationen auf: als gewöhnlicher Sauerstoff (O_2) und als Ozon (O_3). Wir werden später finden, dass Körper, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften noch vielmehr von einander unterscheiden, wie Ozon und Sauerstoff, doch dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen. Man bezeichnet diese Erscheinung nach dem Vorgange von Berzelius als Isomerie (*ἴσος*, gleich, *μέρος*, Theil): die betreffenden Körper nennt man isomere Körper. Die Isomerie der elementaren Körper wird nach Berzelius Allotropie (*ἄλλοτροπος*, anders beschaffen) genannt; sie mag häufig, wie bei Ozon und Sauerstoff, dadurch veranlasst sein, dass die Anzahl der Atome im Molekül bei den verschiedenen Modificationen nicht dieselbe ist; von grossem Einflusse sind aber offenbar auch Aenderungen in den molekularen Energieverhältnissen. Die Allotropie des Sauerstoffs bestätigt den aus den Gasdichten abgeleiteten Schluss, dass die Moleküle der Elemente aus Atomen zusammengesetzt sind.

Wie vorhin ausgeführt, wird Ozon durch Terpentin- und Zimmtöl, wie auch durch andere ätherische Oele aufgenommen. Diese Körper oxydiren sich aber hierbei nur sehr langsam; das Ozon ist in ihnen in einem besonderen Zustande enthalten; es wirkt darin auf einige Körper wie freies Ozon; in andern Fällen dagegen wird die oxydirende Wirkung nur durch besondere Körper vermittelt, die ozonübertragend wirken. Solche Körper sind z. B. Platinschwamm, Eisenvitriol, die Blutkörperchen. So wirkt z. B. altes,

Ozon-haltiges Terpentinöl nur dann auf Jodkaliumstärkepapier ein, wenn man diesem einige Tropfen Eisenvitriollösung zufügt.

Da das Ozon bei der Einwirkung der elektrischen Entladung auf Luft, wie auch wahrscheinlich bei Oxydations- und Verbrennungsvorgängen entsteht, da ferner Jodkaliumstärkepapier an der Luft gebläut wird, — so glaubte man, dass das Ozon ein beständiger Bestandtheil der atmosphärischen Luft sei (1—10 Milligr. in 100 Litern Luft); nach neueren Untersuchungen erscheint es jedoch wahrscheinlich, dass die vermeintlichen Ozonreactionen durch Wasserstoffsperoxyd hervorgebracht werden, das dem Ozon sehr ähnlich reagirt (s. S. 115) und fast stets in der Luft vorhanden ist [Schöne, Berl. Ber. 13 (1880), 1503].

Das Antozon, das als eine dritte besondere Modification des Sauerstoffs betrachtet wurde, ist für einige Fälle als Wasserstoffsperoxyd, für andere als Sauerstoff im Entstehungszustande erwiesen worden.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

1. Wasser.

$H_2O = 17,96$. Dampfdichte = 8,98.

Das Wasser, das Product der chemischen Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff, bildet sich auch bei vielen anderen chemischen Vorgängen, so bei der Entstehung der Salze aus Basen und Säuren (S. 63). Synthetisch, durch Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff, wurde das Wasser zuerst im Jahre 1781 von Cavendish dargestellt. Lavoisier zeigte wenig später auf analytischem Wege, dass das Wasser Wasserstoff und Sauerstoff enthält (s. S. 39). Die ersten, aber noch wenig genauen Bestimmungen der quantitativen Zusammensetzung des Wassers rühren gleichfalls von Lavoisier her (1783); genauer wurde das Gewichtsverhältniss von Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser jedoch erst von Berzelius und Dulong bestimmt (1820). Gay-Lussac hatte bereits 1805 in Gemeinschaft mit Humboldt gezeigt, dass das Wasser durch Vereinigung von 2 Volum Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff gebildet wird (s. S. 82).

Physikalische Eigenschaften. Das chemisch reine Wasser wird durch Destillation des natürlich vorkommenden erhalten, das stets andere Stoffe gelöst enthält. Es erscheint in allen drei Aggregatzuständen: im flüssigen, gasförmigen (Dampf) und festen (Eis, Schnee). Wird Wasser abgekühlt, so zieht es sich zusammen und erreicht bei $+3,7^{\circ} C$. die grösste Dichte — das Maximum der Con-

traction. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser von $+4^{\circ}$ wird als Gewichtseinheit (= 1 Gramm) angenommen. Bei weiterem Abkühlen dehnt sich das Wasser — im Gegensatze zu den meisten anderen Körpern — wieder aus; sein Volumen wird grösser, während das specifische Gewicht abnimmt. Folgende Tabelle giebt das Volumen- und das specifische Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen an [vgl. Landolt-Börnstein, physik.-chem. Tabellen, 2. Aufl. (1894), S. 39]:

Temperatur.	Volumen.	Specif. Gew.
0°	1,000127	0,999874
2°	1,000030	0,999970
4°	1,000000	1,000000
6°	1,000030	0,999970
8°	1,000119	0,999881
10°	1,000265	0,999736
12°	1,000464	0,999537
14°	1,000714	0,999287
16°	1,001013	0,998988
18°	1,001360	0,998642
20°	1,001751	0,998252
22°	1,002184	0,997821
24°	1,002658	0,997349
35°	1,005936	0,994098
50°	1,01201	0,98813
100°	1,04315	0,95863

Beim Abkühlen erstarrt das Wasser zu Eis. Die Schmelztemperatur des Eises wird als Nullpunkt der Thermometerscala nach Celsius und Réaumur angenommen. Die Erstarrungstemperatur des Wassers kann hierzu nicht benutzt werden, da man Wasser das sich in Ruhe befindet, bedeutend unter 0° abkühlen kann, ohne dass es gefriert. Dagegen ist die Schmelztemperatur des Eises, wie die aller anderen festen Körper, bei constantem Drucke constant. Mit Erhöhung des Druckes sinkt der Schmelzpunkt des Eises; unter einem Drucke von 1000 Atmosphären schmilzt es schon bei -7° (William Thomson, d. i. Lord Kelvin). Bei den meisten anderen Substanzen, die, entgegen dem Eise, unter Volumvergrößerung schmelzen, ruft eine Erhöhung des Druckes auch eine Erhöhung des Schmelzpunktes hervor (Bunsen).

Die Ausdehnung beim Uebergang von Wasser in Eis ist ganz beträchtlich; 100 Volume Wasser von 0° geben 109 Volume Eis von 0° ; das spec. Gew. des Eises auf Wasser von 4° bezogen ist 0,922. Aus diesem Grunde schwimmen Eisschollen auf Wasser. Das Eis

krystallisirt in rhomboëdrischen Formen des hexagonalen Systems, wie das an Schneeflocken deutlich wahrzunehmen ist.

Durch Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge werden die verschiedenen Körper nicht gleich stark erwärmt. Die Wärmecapacität ist für das Wasser grösser als für alle anderen flüssigen und festen Körper. Man nimmt daher die Wärmemenge, die zur Erwärmung eines Gewichtstheiles Wasser von 0° C. auf 1° C. nöthig ist, als Wärmeeinheit oder Calorie an (vgl. S. 70). Beim Uebergange einer Flüssigkeit in den festen Zustand wird stets Wärme frei, während beim Schmelzen der festen Körper Wärme gebunden wird. Die latente Wärme des Wassers beträgt 79 Calorien; das bedeutet, dass zum Schmelzen eines Gewichtstheiles Eis eine Wärmemenge gebraucht wird, die einen Gewichtstheil Wasser von 0° auf 79° C. zu erwärmen vermag (vgl. S. 102).

Durch Erhitzen kommt das Wasser zum Sieden und verwandelt sich in Dampf*). Die Siedetemperatur des Wassers, wie die aller anderen Flüssigkeiten, hängt vom Druck ab. Ausserdem wird die Siedetemperatur der Flüssigkeiten durch die in ihnen gelösten Körper verändert; die Temperatur der Dämpfe dagegen ist bei gegebenem Drucke immer constant. Die Temperatur des aus siedendem Wasser bei dem mittleren Atmosphärendruck von 760 Mm. entweichenden Wasserdampfes giebt den Punkt 100 der Thermometerscala von Celsius an (= 80° nach Réaumur). Bei 680 Mm. Barometerstand siedet das Wasser schon bei 96,9°, bei 800 Mm. Barometerstand erst bei 101,4°.

Ein Volum Wasser von 100° C. giebt 1696 Volume Dampf von derselben Temperatur. Das specifische Gewicht des Wasserdampfes beträgt $\frac{17,97}{2} = 8,98$ (Wasserstoff = 1) oder $\frac{8,98}{14,44} = 0,622$ (Luft = 1) (vgl. S. 44). Ein Liter Wasserdampf wiegt 0,8064 Gramm (8,98 mal mehr als 1 Liter Wasserstoff, s. S. 44).

Die kritische Temperatur des Wassers (oder seine absolute Siedetemperatur, s. S. 48) beträgt +370°, das kritische Volum 2,33, der kritische Druck 195,5 Atmosphären, d. h. bei 370° beträgt die Spannkraft seiner Dämpfe 195,5 Atmosphären, während es oberhalb dieser Temperatur nicht mehr als Flüssigkeit, sondern nur als Gas bestehen kann.

*) Nach neueren Begriffsbestimmungen kann ein Dampf durch Steigerung des Druckes bei constanter Temperatur flüssig (oder fest) werden, während bei einem Gase dies nicht der Fall ist (vgl. S. 48 und Meyerhoffer: Die Phasenregel und ihre Anwendungen. Leipzig und Wien 1893).

Die Verdampfung des Wassers, wie auch aller anderen Flüssigkeiten, findet nicht nur bei der Siedetemperatur statt, sondern auch bei allen niedrigeren Temperaturen. Die Spannkraft (Tension) der Dämpfe wird durch die Höhe der Quecksilbersäule gemessen, der sie das Gleichgewicht halten. Folgende Tabelle giebt die Spannkraft des Wasserdampfes für verschiedene Temperaturen an (ausgedrückt in Quecksilberhöhen bei 0°, in 45° geogr. Breite und im Meeresniveau):

Temperatur.	Spannkraft.	Temperatur.	Spannkraft.
-20° C.	0,93 Mm.	20° C.	17,4 Mm.
-10° "	2,15 "	40° C.	54,9 "
0° "	4,6 "	60° "	148,9 "
+10° "	9,1 "	80° "	354,9 "
+15° "	12,7 "	100° "	760,0 "

Feuchte Gase nehmen daher ein grösseres Volum ein als trockenere; vorstehende Tabelle kann mithin dazu dienen, das beobachtete Volum eines feuchten Gases auf sein Volum im trockenen Zustande zu reduciren, indem man von dem beobachteten Atmosphärendruck die der gegebenen Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes (in Mm.) abzieht (vgl. unter Luft).

Zur Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf bedarf es einer gewissen Wärmemenge, die auf innere und äussere Arbeit verwandt wird, daher verschwindet oder latent wird. Die latente Verdampfungswärme des Wassers beträgt bei 100° C. 536,5 Wärmeinheiten, d. h. zur Verwandlung von 1 Theil Wasser von 100° C. in Dampf von derselben Temperatur wird eine Wärmemenge verbraucht, welche 536,5 Theile Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen vermag.

In Folge der Verdunstung des Wassers sind die aus einer wässrigen Flüssigkeit sich entwickelnden Gase stets feucht. Um dieselben zu trocknen, lässt man sie über Körper streichen, die Wasserdampf zu binden vermögen; solche Körper sind Chlorcalcium, Aetzkali, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid (vgl. S. 46). Auch viele feste Körper ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne sich mit dem Wasser chemisch zu verbinden; um sie auszutrocknen, lässt man sie in einem geschlossenen Gefässe, einem Exsiccator, über Schwefelsäure, Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid stehen.

Die natürlichen Wässer. Da das Wasser viele feste, flüssige und gasförmige Körper auflöst, so enthält alles natürlich vorkommende Wasser Beimengungen. Das reinste natürliche Wasser ist das Regen- und Schneewasser; dasselbe enthält gegen 3 Volumprocente Gase (Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäuregas) und Spuren fester Körper (Ammoniaksalze der salpetrigen Säure

und Salpetersäure) gelöst. Erhitzt man Wasser, das an der Luft gestanden hat, so entweichen die aufgelösten Gase in Form von Bläschen.

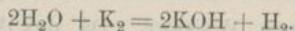
Das Fluss- und Quellwasser enthält durchschnittlich in 1000 Theilen 1–20 Theile feste Bestandtheile. Wasser, worin viel Kalksalze (kohlenaurer Kalk, Gyps) gelöst sind, wird im gewöhnlichen Leben als hart bezeichnet, im Gegensatz zum weichen Wasser, das wenig Kalk enthält (s. Calciumcarbonat). Beim Aufkochen von kalkhaltigem Wasser wird der grösste Theil der Kalksalze ausgeschieden (Kesselstein). Das Quellwasser enthält gewöhnlich auch grössere Mengen Kohlensäuregas, wodurch ihm der erfrischende Geschmack ertheilt wird. Quellwässer, worin beträchtliche Mengen fester Bestandtheile gelöst sind, oder denen eine besondere Heilwirkung zukommt, werden Mineralwässer genannt; man unterscheidet darunter Soolwässer (mit Kochsalz), Bitterwässer (mit Magnesiumsalzen), Schwefelwässer (mit Schwefelwasserstoff), Säuerlinge (mit Kohlensäure übersättigte), Stahlwässer (mit starkem Eisengehalt) und andere.

Das Meerwasser enthält gegen 3,5% Salze, hauptsächlich Kochsalz (Chlornatrium, gegen 2,7%).

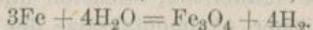
Die natürlichen Wässer werden durch Filtration (z. B. durch Sand oder Kohle) geklärt, d. h. von mechanischen Beimengungen befreit. Zu chemischen und pharmaceutischen Arbeiten kann im Allgemeinen nur ein durch Destillation gereinigtes Wasser verwendet werden — destillirtes Wasser.

Chemische Eigenschaften des Wassers. Das Wasser ist ein neutraler Körper, d. h. es hat weder saure noch basische Eigenschaften. Es bildet aber, wie wir gesehen haben (S. 91), mit den basischen Oxyden Basen und mit den säurebildenden Oxyden Säuren.

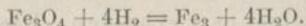
Obgleich die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff eine sehr starke ist, kann das Wasser doch durch viele Körper zersetzt werden. Einige Metalle zersetzen das Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoff, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie z. B. Kalium, Natrium, Calcium:



Andere Metalle zersetzen es erst bei höherer Temperatur. Leitet man Wasserdämpfe über rothglühendes Eisen, so wird, unter Bildung einer Sauerstoffverbindung des Eisens, die Eisenoxydoxydul genannt wird, Wasserstoff frei (s. S. 39 u. 105):

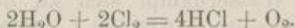


Wir haben es hier mit einer sog. umkehrbaren Reaction zu thun. Sehr viele dieser Oxyde (nach einer Angabe von Beketoff sogar Natriumoxyd) werden nämlich bei höherer Temperatur durch Wasserstoff wieder reducirt:



Vergl. unter Dissociation des Wassers.

Chlor zersetzt das Wasser im Sonnenlicht; schneller erfolgt die Zersetzung, wenn man Chlor und Wasserdampf durch glühende Röhren leitet (vgl. S. 54):



Viele chemische Reactionen vollziehen sich nur bei Gegenwart von Wasser. So ist die Oxydation der Metalle bei gewöhnlicher Temperatur erfahrungsgemäss nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser (Feuchtigkeit) möglich; in völlig trockener Luft rostet das Eisen nicht. In vollkommen trockenem Zustande wirkt Sauerstoff auch auf Körper nicht ein, die er sonst lebhaft angreift; so verbrennen z. B. Phosphor, Kohlenstoff, Kohlenoxyd in völlig trockenem Sauerstoff nicht oder nur sehr schwer. [Dixon, Berl. Ber. **19** (1886), Ref. 157; Baker, ebenda **18** (1885), Ref. 426; Lothar Meyer, Berl. Ber. **19** (1886), 1099; vgl. hierüber auch R. Otto, Berl. Ber. **26** (1893), II, 2050 und Hughes, ebenda IV, 863]. Vgl. S. 112.

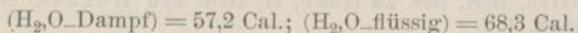
Elektrolyse des Wassers. Lässt man auf Wasser, das mit etwas Schwefelsäure versetzt ist, den galvanischen Strom einwirken (s. S. 83), so wird es in seine Elemente zerlegt, indem der Wasserstoff am negativen Pol — der Kathode —, der Sauerstoff am positiven Pol — der Anode — sich ausscheidet*). Die Menge des im Voltmeter sich abscheidenden Wasserstoffs ist dem Volumen nach nahezu doppelt so gross, als die des Sauerstoffs (s. S. 83 u. 84).

Die elektrolytische Zersetzung des Wassers ist nicht ein so einfach verlaufender Vorgang, wie oftmals angenommen wird, da völlig reines Wasser den Strom nicht leitet und daher auch nicht zersetzt wird. Es ist vielmehr die zugefügte Schwefelsäure, die zersetzt wird, und Wasserstoff und Sauerstoff sind nur die Endproducte dieser Zersetzung (s. Elektrolyse der Salze). Neben Sauerstoff entsteht zugleich (gegen 1 Procent)

*) Faraday hat folgende, allgemein angenommene Bezeichnungen eingeführt. Die Metalldrähte oder Platten, wodurch der Strom in den Elektrolyten ein- und austritt, heissen Elektroden (*ἑλέκτρον*, Weg); die Elektrode, wodurch die positive Elektrizität einströmt, heisst Anode; die andere, wodurch die positive Elektrizität aus-, die negative eintritt, heisst Kathode. Der Bestandtheil des Elektrolyten, der zur Anode wandert und dort ausgeschieden wird, heisst Anion (das „Hinauf.“ — dem Strom der positiven Elektrizität entgegen — „Wandernde“); der zur Kathode wandernde und dort abgeschiedene heisst Kation (das „Hinab.“ — mit der positiven Elektrizität — „Wandernde“). Beide werden als Ionen oder Jonten (*ἰόντα*, Wandernde) bezeichnet. Die Kationen sind in der Regel in der chemischen Verbindung durch Wasserstoff ersetzbar, die Anionen sind einfache oder zusammengesetzte Halogene (Cl, SO₄). Vergl. Elektrolyse der Salze und elektrolytische Dissociation.

Ozon; ferner werden an der Anode auch Schwefelheptoxyd (Ueberschwefelsäure) und Wasserstoffsperoxyd gebildet (s. diese). Am negativen Pol (der Kathode) entsteht auch etwas Wasserstoffsperoxyd, indem der nascirende Wasserstoff sich mit gelöstem Sauerstoff verbindet (s. S. 112).

Thermochemisches Verhalten. Das Wasser entsteht aus seinen Elementen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Bei der Vereinigung von 2 Gramm Wasserstoff mit 15,96 Gramm Sauerstoff zu 17,96 Gramm Wasserdampf von 100° werden 57,2 Cal. entwickelt. Indem der Wasserdampf sich zu flüssigem Wasser von 100° verdichtet, werden weitere 9,63 Cal. (= 17,96 × 0,536) frei (latente Verdampfungswärme, s. S. 99); bei der Abkühlung des Wassers um je 1° C. entweichen ferner noch je $\frac{17,96}{1000}$ Cal. (bei der Abkühlung von 100° bis auf 16° demnach $84 \cdot \frac{17,96}{1000} = 1,5$ Cal. (vgl. Definition von Calorie S. 70) — so dass bei der Bildung von 17,96 Gramm Wasser von 16° aus den Elementen im Ganzen 68,3 grosse Calorien entwickelt werden:



In Folge dieser grossen Wärmeentwicklung ist das Wasser eine sehr beständige Verbindung; um es zu zerlegen muss man ihm die ganze entwichene Energiemenge wieder zuführen.

Die Zersetzung des Wassers durch ein Metall findet bei gewöhnlicher Temperatur nur statt, wenn die Bildungswärme des Metalloxyds grösser ist als die des Wassers. 15,96 Gramm Sauerstoff entwickeln bei ihrer Vereinigung mit Wasserstoff 68,3, mit Natrium dagegen 100, mit Kupfer aber nur 38 Calorien. Die Zersetzung des Wassers durch Natrium verläuft exothermisch, die durch Kupfer endothermisch; vgl. S. 101 u. 105.

Dissociation des Wassers. Durch Einwirkung von Wärme kann das Wasser, ebenso wie jede andere chemische Verbindung, wieder in seine Elemente gespalten werden. Dies wurde zuerst beim Eingiessen von geschmolzenem Platin in Wasser beobachtet; hierbei stiegen Gasbläschen auf, die aus Knallgas bestanden (Grove). Man schrieb diese Zersetzung des Wassers einer katalytischen Wirkung des Platins zu. Erst durch Sainte-Claire-Deville wurden die durch die Wärme bewirkten Zersetzungserscheinungen näher erforscht und aufgeklärt; damit erschloss er eines der wichtigsten Kapitel der theoretischen Chemie. Er zeigte, dass eine solche Zersetzung — Dissociation — nicht plötzlich erfolgt, sondern allmählich, dass sie mit steigender Temperatur beständig zunimmt und durch das Vereinigungsbestreben der Zersetzungsproducte begrenzt ist. Die Temperatur der halb vollendeten Zersetzung wird gewöhnlich als die Zersetzungstemperatur bezeichnet.

Die Dissociation des Wassers lässt sich nach Deville leicht durch folgenden Versuch nachweisen. Durch eine poröse Thonröhre a, die in eine weitere undurchdringliche Porzellanröhre eingekittet ist und in einem Ofen zur Weissglut erhitzt wird, leitet man Wasserdampf (Fig. 66)*. Das Wasser wird dabei theilweise zersetzt; der Wasserstoff, der schneller durch die poröse Thonröhre diffundirt als der Sauerstoff, dringt in die Porzellanröhre und entweicht durch das Gasableitungsrohr b. Der Sauerstoff entweicht

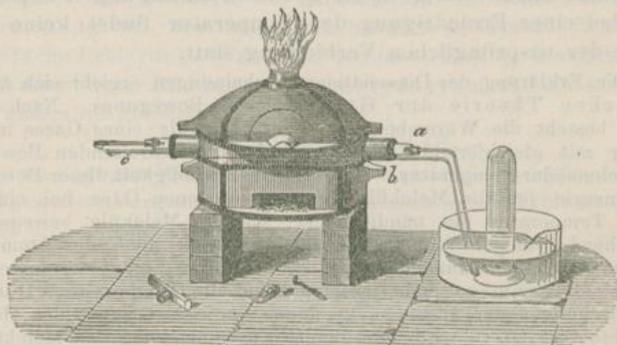


Fig. 66.

grösstentheils aus der inneren Röhre bei a; ein Theil desselben diffundirt aber zugleich mit dem Wasserstoff und verbindet sich mit ihm aufs Neue. Um dies zu vermeiden, leitet man durch die weitere Porzellanröhre einen Strom Kohlensäuregas, der den Wasserstoff mit sich reisst. Das Kohlensäuregas wird durch die Aetznatronlösung der Aufsammlungswanne absorbiert, während im Cylinder sich Knallgas ansammelt. Die Zersetzung des Wassers beginnt gegen 1000° und ist gegen 2500° halbvollendet. Die Menge des in einem bestimmten Zeitraum erhaltenen Knallgases wächst mit der Temperatur.

In gleicher Weise wie Wasser werden auch viele andere Verbindungen durch Wärme dissociirt, — so Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff, Jod (s. S. 57), Chlorammonium, Fünffach-Chlorphosphor PCl_5 etc. Es sind das alles exothermische Verbindungen; sie nehmen bei ihrer Zerlegung Energie auf und können daher nur allmählich, entsprechend der Energiezufuhr, zerlegt werden. Die

*) An Stelle der porösen Thonröhre wendet man besser eine Röhre von Platin an, die in der Glühhitze nur Wasserstoff, nicht aber Sauerstoff durchlässt (s. S. 47).

Wärme wirkt hierbei der chemischen Affinität der Bestandtheile entgegen, die sich denn auch, wenn die Temperatur fällt, wieder mit einander vereinigen. Ganz anders erfolgt der Zerfall der endothermischen Verbindungen, so der des Kaliumchlorats ClO_3K in Chlorkalium und Sauerstoff, des Ammoniumnitrits $\text{NO}_2\cdot\text{NH}_4$ in Wasser und Stickstoff, des Chlorstickstoffs in Chlor und Stickstoff. Diese Verbindungen entwickeln bei ihrer Zersetzung Wärme; die äussere Wärme wirkt daher nur anregend, die chemischen Affinitäten auslösend. Der Zerfall erfolgt unter gewissen Bedingungen explosionsartig; bei einer Erniedrigung der Temperatur findet keine Rückbildung der ursprünglichen Verbindung statt.

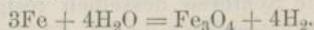
Die Erklärung der Dissociations-Erscheinungen ergibt sich aus der kinetischen Theorie der Gase (*κίνησις*, Bewegung). Nach dieser Theorie besteht die Wärmebewegung der Moleküle eines Gases in einer gradlinig mit gleichförmiger Geschwindigkeit fortschreitenden Bewegung. Mit zunehmender Temperatur wächst die Geschwindigkeit dieser Bewegung, deren Energie für die Moleküle der verschiedenen Gase bei einer gegebenen Temperatur die nämliche ist; schwere Moleküle bewegen sich entsprechend weniger schnell wie leichte. Aber auch die Atome, aus denen ein Molekül zusammengesetzt ist, vollführen Eigenbewegungen, und zwar gleichfalls um so lebhaftere, je höher die Temperatur. Durch die Eigenbewegungen der Atome — an denen der Schwerpunkt des Moleküls nicht theilhaftig ist — wird der innere Zusammenhang des Moleküls gelockert; durch sie wird der Wirkung der Affinität entgegengearbeitet. Sobald nun bei steigender Temperatur die centrifugal wirkende Energie der Atombewegung der Affinität gleich kommt, oder grösser wird, wie sie, tritt der Zerfall des Moleküls ein. Nach der kinetischen Gastheorie besitzen, in Folge unregelmässiger Zusammenstösse, nicht alle Moleküle bei einer gegebenen Temperatur die nämliche Geschwindigkeit; einige bewegen sich schneller, andere langsamer als die Hauptmenge; d. h. die Bewegung der ersten entspricht einer höheren, die der letzten einer niederen Temperatur, als sie das Gas wirklich hat. Nur die Summe der lebendigen Kräfte der Wärmebewegungen ist bei jeder Temperatur eine constante Grösse.

Der Zersetzung unterliegen zuerst die sich schneller bewegenden, über die Durchschnittstemperatur erwärmten Moleküle, deren Zahl mit der Temperatur zunimmt. Es folgt daraus, dass die Dissociation eine allmähliche ist und mit der Temperatur zunimmt; das Gesetz der Dissociation wird durch die Wahrscheinlichkeitscurve ausgedrückt.

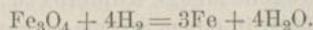
Sehr bemerkenswerth und lehrreich ist die Dissociation von festen Körpern, die beim Erhitzen gasförmige Bestandtheile entwickeln, — so die Zersetzung von Calciumcarbonat (CO_3Ca) in Calciumoxyd und Kohlendioxyd, von Natrium- und Kaliumwasserstoff (K_2H_2) in ihre Elemente etc. Es ergibt sich hierbei, dass die Dissociation nicht allein von der Temperatur, sondern auch vom äusseren Druck abhängig ist, dass einer jeden Temperatur eine bestimmte Dissociationsspannung entspricht — ein Druck, bei welchem die Zersetzung nicht mehr stattfindet. Näheres hierüber siehe bei Kaliumwasserstoff und Calciumcarbonat.

Die Erkenntniss der Dissociation, d. h. der theilweisen mit der Temperatur zunehmenden Zersetzung, giebt uns über eine Reihe chemischer Erscheinungen und Vorgänge näheren Aufschluss. So zunächst über die sog. anormalen Dampfdichten, die dem Gesetz von Avogadro (S. 81) scheinbar widersprechen; alle Abweichungen davon beruhen stets auf dem Zerfall complicirter Moleküle in einfache (s. Schwefel, S. 118). Aus der beobachteten Dampfdichte kann leicht die Grösse der Dissociation abgeleitet werden.

Ferner findet durch die Dissociation die sonst räthselhafte Massenwirkung bei den sog. umkehrbaren (inversen) Reactionen eine einfache Erklärung. Wir sahen vorhin (s. S. 101), dass glühendes Eisen Wasser unter Bildung von Eisenoxydoxydul und Ausscheidung von Wasserstoff zersetzt:



Leitet man dagegen Wasserstoff über glühende Eisenoxyde, so findet der umgekehrte Vorgang statt: die Eisensauerstoffverbindung wird reducirt und es entstehen Eisen und Wasser:



Im ersten Falle wirkt überschüssiges Wasser. Einige Moleküle desselben werden dissociirt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen, während der freigewordene Wasserstoff durch die überschüssigen Wasserdämpfe weggeführt wird. Im zweiten Fall kann man annehmen, dass das Eisenoxyd eine spurenweise Dissociation erleidet: der freiwerdende Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Wasser, das durch den überschüssigen Wasserstoff weggeführt und der Einwirkung auf das reducirt Eisen entzogen wird. Erhitzt man dagegen Eisen und Wasserdampf in einem geschlossenen Gefässe, so stellt sich für jede Temperatur über 150° , wobei die Einwirkung beginnt, mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand ein; Eisenoxydoxydul, Eisen, Wasser und Wasserstoff sind alsdann in einem, bei der gegebenen Temperatur sich nicht mehr ändernden Verhältnisse neben einander vorhanden; d. h. es wird in derselben Zeit durch den Wasserstoff aus dem Eisenoxydoxydul gerade so viel Eisen erzeugt, wie durch das Wasser zu Oxydoxydul oxydirt wird.

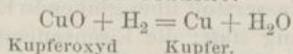
In entsprechender Weise wird Chlorwasserstoffgas durch Sauerstoff in der Glühhitze unter Bildung von Wasserdampf und Chlorgas zerlegt, während andererseits Wasserdampf und Chlorgas sich zu Chlorwasserstoff und Sauerstoff umsetzen. Da der Chlorwasserstoff beständiger ist als Wasser und erst bei höherer Temperatur dissociirt wird, so ist in der Glühhitze die Bildung von Chlorwasserstoff bevorzugt. Doch stellt sich auch hier für jedes gegebene Temperatur- und Druckverhältniss mit der Zeit ein Gleichgewichtszustand ein.

Die Erforschung der Abhängigkeit dieser Gleichgewichtszustände von Temperatur und Druck, von der Dauer der Einwirkung, von den Mengen-, Concentrations- und Löslichkeits-Verhältnissen der auf einander

wirkenden Substanzen ist für die theoretische Chemie von der allergrössten Bedeutung geworden, da sich hier chemische Erscheinungen zum ersten Male einer mathematischen Behandlung zugänglich erwiesen. Die grundlegenden theoretischen und experimentellen Untersuchungen über das Gesetz der Massenwirkung, worauf hier nicht näher eingegangen werden kann, verdanken wir den Norwegern C. M. Guldberg und P. Waage [*Études sur les affinités chimiques*, Progr. de l'Université Christiania 1867. Vergl. auch *Journ. pract. Chemie* [2] **19** (1879), 69]. Für ein näheres Studium seien die auf S. 14 u. 50 erwähnten Werke von Lothar Meyer und Ostwald, sowie die „Theoretische Chemie“ von W. Nernst, Stuttgart 1893, empfohlen.

Quantitative Zusammensetzung des Wassers.

Die Gewichtszusammensetzung des Wassers wird am genauesten durch eine Synthese desselben festgestellt, indem man Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt:



Man erhitzt eine gewogene Menge Kupferoxyd (die eine bestimmte Menge Sauerstoff enthält) in einem Strome reinen trockenen Wasserstoffs und wägt die erhaltene Menge Wasser. Fig. 67 zeigt in etwas vereinfachter Form den Apparat, den Dumas 1843 hierzu benutzte.

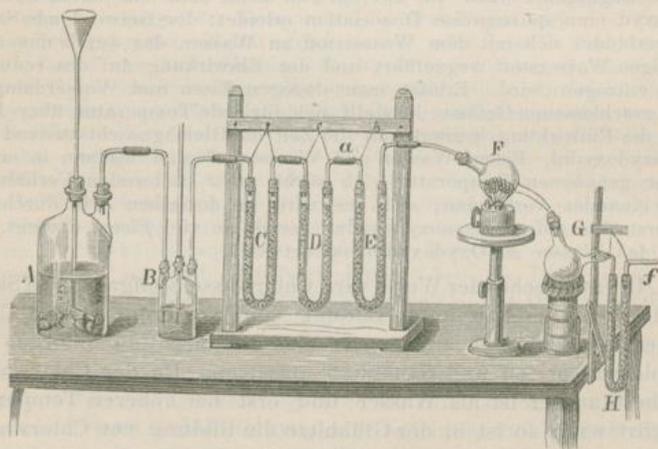


Fig. 67.

Der in der Flasche A entwickelte Wasserstoff wird in B gewaschen und dann in den Röhren C, D und E, die Wasser anziehende Körper enthalten, völlig getrocknet. Die Kugelhöhre F, aus schwer schmelzbarem Glase, enthält eine gewogene Menge Kupferoxyd;

sie wird mit einer Lampe erhitzt. Das Wasser sammelt sich in der Kugel G und wird vollends in der Röhre H absorbiert. Man leitet so lange Wasserstoff durch F, bis alles Kupferoxyd zu rothem metallischem Kupfer reducirt ist, lässt dann abkühlen und wägt F für sich und G und H zusammen. Der Gewichtsverlust der Kugel F drückt die Sauerstoffmenge aus, die sich mit Wasserstoff zu Wasser verbunden hat. Die Gewichtszunahme von G und H giebt die Menge des entstandenen Wassers. Die Differenz zeigt uns die im Wasser enthaltene Wasserstoffmenge. Auf solche Weise findet man, dass in 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten sind:

11,136 Theile Wasserstoff

88,864 „ Sauerstoff

100,000 Theile Wasser.

Oder: 1 Theil Wasserstoff und 7,98 Theile Sauerstoff geben 8,98 Theile Wasser.

Molekularformel des Wassers. Atomgewicht des Sauerstoffs.

Enthielte das Molekül Wasser (ähnlich wie das Molekül Chlorwasserstoff, HCl) 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, so wäre seine chemische Formel HO und das Atomgewicht des Sauerstoffs = 7,98. Indessen wird eine solche Annahme durch nichts bewiesen. Es wäre ebensogut möglich, dass dem Wassermolekül die Formel HO₂ zukäme; alsdann wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs = 3,99. Bei der Formel H₂O wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs = 15,96 u. s. w. (vgl. S. 86). Die analytischen Daten bieten hierfür keine Entscheidung.

Zur Bestimmung der wahren Molekulargröße des Wassers und des Atomgewichts des Sauerstoffs müssen wir uns zu den Seite 73—86 dargelegten Betrachtungen wenden.

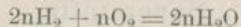
In gleich grossen Volumen aller Gase sind gleich viel Moleküle enthalten; die Molekulargewichte sind daher den Gasdichten proportional und betragen das Doppelte der auf Wasserstoff = 1 bezogenen Gasdichten. Die Dichte des Wasserdampfes beträgt 8,98 (H = 1, S. 98); das Gewicht des Wassermoleküls daher 17,96. Die Analyse ergiebt aber, dass in 17,96 Theilen Wasser 2 Theile Wasserstoff (= 2 Atome) und 15,96 Theile Sauerstoff enthalten sind. Demnach enthält das Wassermolekül nicht mehr und nicht weniger als 2 Atome Wasserstoff. Dass die mit demselben verbundenen 15,96 Th. Sauerstoff einem Atom entsprechen (dass das Atomgewicht nicht etwa die Hälfte beträgt, in welchem Falle die Molekularformel des

Wassers H_2O_2 sein würde), ergiebt sich daraus, dass durch die Analyse im Molekül keiner der unzähligen Sauerstoffverbindungen weniger als 15,96 Theile Sauerstoff nachgewiesen worden sind (vgl. S. 86). Die *Molekularformel des Wassers ist daher $H_2O = 17,96$* . Die Gasdichte des Sauerstoffs ist 15,96, das Molekulargewicht also 31,92; demnach besteht das *Sauerstoffmolekül aus 2 Atomen, $O_2 = 31,92$* .

Nachdem wir so die Molekularformel des Wassers und das Atomgewicht des Sauerstoffs abgeleitet haben, ziehen wir folgende Schlussfolgerungen:

1) 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff erfüllen dasselbe Volum wie 1 Gewichtstheil Wasserstoff; da nun 15,96 Th. Sauerstoff sich mit 2 Th. Wasserstoff verbinden, so muss bei der Wasserbildung *1 Volum Sauerstoff sich mit 2 Volumen Wasserstoff vereinigen*.

2) In gleichen Volumen sind gleichviel Moleküle enthalten; n Moleküle Sauerstoff (O_2) verbinden sich daher mit 2n Molekülen Wasserstoff (H_2). Dieselben bilden 2n Moleküle Wasser, mithin *2 Volume Wasserdampf*:



2 Volume 1 Volum 2 Volume.

Demnach verdichten sich *2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff zu 2 Volumen Wasserdampf*.

Derselbe Schluss ergiebt sich auch aus der Dampfdichte des Wassers. Da 1 Volum Wasserdampf = 8,98 wiegt, 2 Gewth. Wasserstoff aber mit 15,96 Gewichtstheilen Sauerstoff 17,96 Gewth. Wasser bilden, so muss diese Menge Wasser in Dampfform 2 Volume erfüllen. Umgekehrt wird durch diese Volumverhältnisse bewiesen, dass das Molekül Sauerstoff aus 2 Atomen besteht (vgl. S. 82).

Diese Schlussfolgerungen werden durch folgende Versuche bestätigt:

1) Man zersetzt Wasser durch den galvanischen Strom im Voltameter, oder, geeigneter, im Hofmann'schen Apparat (Fig. 59, Seite 84). Alsdann findet man, dass das Volum des ausgeschiedenen Wasserstoffs doppelt so gross ist, wie das des Sauerstoffs. Dasselbe lässt sich auch synthetisch nachweisen. Man führt in eine mit Quecksilber gefüllte Eudiometerröhre (siehe unter Luft) 1 Volum Sauerstoff und 2 Volume Wasserstoff ein und lässt durch das Gemenge einen elektrischen Funken schlagen. Dadurch vereinigen sich beide Gase, indem sie eine geringe Menge flüssigen Wassers bilden: alles Gas ist verschwunden und die Eudiometerröhre fällt sich ganz mit Quecksilber. An Stelle eines Eudiometers lässt sich zu diesem Versuche (wie auch zu vielen anderen) nebenstehender Apparat von Hofmann anwenden (Fig. 68). Derselbe besteht aus einer U-förmigen Glasröhre, deren einer Schenkel oben offen und unten mit einer Abflussröhre versehen ist. Der andere Schenkel stellt wesentlich ein Eudiometer dar; er ist in Cubikcentimeter getheilt, enthält am oberen Ende

zwei eingeschmolzene Platindrähte und ist mit einem Hahn versehen, um die Gase auslassen und prüfen zu können. Man füllt die Röhre bis zum Hahne mit Quecksilber und führt in den Eudiometerschenkel 1 Volum Sauerstoff und 2 Volume Wasserstoff ein. Die seitliche Abflussröhre dient dazu, um durch Abfließenlassen von Quecksilber, bis zum gleichen Niveau in beiden Schenkeln, die Gase stets unter Atmosphärendruck messen und daher ihre Volume leicht vergleichen zu können.

2) Um das Volum des gebildeten Wassers in Dampfform zu bestimmen, braucht man nur nach der Explosion das gebildete Wasser durch Erhitzen in Dampfform überzuführen. Es dient dazu der Apparat Fig. 69. Derselbe ist im Wesentlichen der schon in Fig. 68 abgebildete Apparat; nur ist der Eudiometerschenkel oben zugeschmolzen und mit einer weiten Glasröhre umgeben. Durch diese Röhre leitet man die Dämpfe einer Flüssigkeit, die über 100° siedet (etwa Toluol, Xylol oder Anilin). Die Flüssigkeit wird im Kolben A gekocht, ihre Dämpfe durchstreichen die Umhüllungsrohre B und werden in dem Schlangenrohr C verdichtet. Das angewandte Gasgemenge von Wasserstoff und Sauerstoff wird zuerst auf dieselbe Temperatur erhitzt, sein Volumen abgelesen, dann die Explosion hervorgebracht und das Volum des gebildeten Wasserdampfes bestimmt. Man findet so,

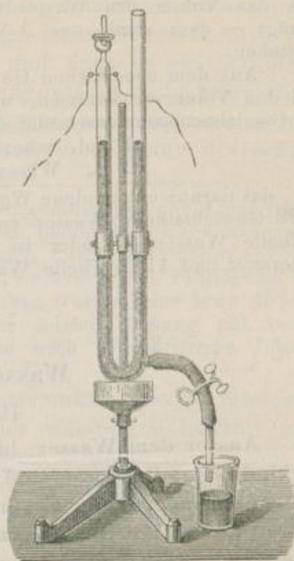


Fig. 68.

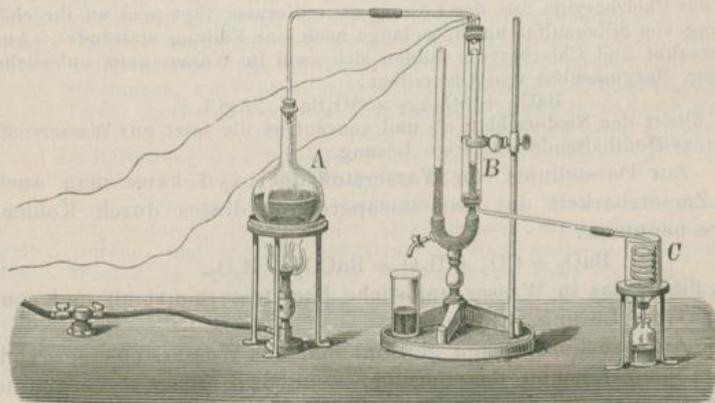


Fig. 69.

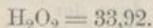
dass das Volum des Wasserdampfes $\frac{2}{3}$ des Volums des Gasgemenges beträgt — dass somit aus 3 Volumen Knallgas 2 Volume Wasserdampf entstehen.

Aus dem specifischen Gewicht des Wasserstoffs und des Sauerstoffs und den Volumverhältnissen, wonach sie sich verbinden, lässt sich leicht die Gewichtszusammensetzung des Wassers ableiten:

1	Vol. Sauerstoff	wiegt	15,96	Gew.-Th.
2	„ Wasserstoff	„	2	„

das daraus entstandene Wasser wiegt 17,96 Gew.-Th.
 17,96 Gewichtstheile Wasser enthalten daher 15,96 Theile Sauerstoff und 2 Theile Wasserstoff, oder in 100 Theilen sind enthalten 88,86 Theile Sauerstoff und 11,14 Theile Wasserstoff (vgl. S. 107).

2. Wasserstoffsperoxyd.

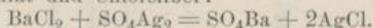


Ausser dem Wasser bildet der Sauerstoff noch eine andere Verbindung mit Wasserstoff: das von Thénard 1818 entdeckte Wasserstoffsperoxyd. Es entsteht bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf einige Superoxyde, wie Kalium-, Calcium- und Baryumsuperoxyd. Gewöhnlich gewinnt man es durch Einwirkung von Salzsäure auf Baryumsuperoxyd:



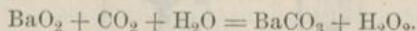
Baryumsuperoxyd Chlorbaryum.

Man trägt mit etwas Wasser zu einem Brei angerührtes Baryumsuperoxyd (oder besser das Hydrat — siehe Baryum) allmählich in kalte, mit 3 Volumen Wasser verdünnte Salzsäure ein. Es entstehen Wasserstoffsperoxyd und Chlorbaryum, die beide vom Wasser gelöst werden. Um das Chlorbaryum aus der Lösung zu entfernen, fügt man zu ihr eine Lösung von Silbersulfat hinzu, so lange noch eine Fällung stattfindet. Aus Silbersulfat und Chlorbaryum bilden sich zwei in Wasser ganz unlösliche Körper, Baryumsulfat und Chlorsilber:



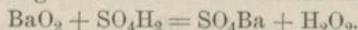
Man filtrirt den Niederschlag ab und concentrirt die jetzt nur Wasserstoffsperoxyd enthaltende wässerige Lösung.

Zur Darstellung von Wasserstoffsperoxyd kann man auch die Zersetzbarkeit des Baryumsuperoxydhydrates durch Kohlensäure benutzen:



Man filtrirt das in Wasser unlösliche Baryumcarbonat ab und concentrirt die Lösung.

Am zweckmässigsten gewinnt man das Wasserstoffsperoxyd, indem man feuchtes Baryumsuperoxydhydrat in kalte verdünnte Schwefelsäure einträgt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Wenn die Schwefelsäure fast neutralisirt ist, filtrirt man die Lösung, fällt aus dem Filtrate die geringe Menge freier Schwefelsäure vorsichtig durch verdünnte Barytlösung und engt es ein (s. unten). Trockenes käufliches Barymsperoxydhydrat ist nicht anwendbar. Sehr leicht erhält man verdünnte Superoxydlösung, wenn man Natriumsperoxyd (erhalten durch Erhitzen von Natrium in trockner Luft) in verdünnte Weinsäure einträgt.

Das Concentriren der Wasserstoffsperoxydlösungen nahm man früher unter der Glocke der Luftpumpe vor. Nach neuen Versuchen kann man jedoch die Wasserstoffsperoxydlösungen auch durch Abdampfen auf dem Wasserbade einengen; wenn hierbei die Temperatur der Flüssigkeit 70° nicht übersteigt, so lässt sich ohne erheblichen Verlust eine etwa 45 proc. Lösung darstellen. Durch Ausziehen einer solchen Lösung mit Aether und Verdunsten desselben lässt sich eine noch concentrirtere Lösung gewinnen.

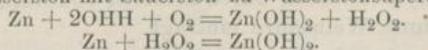
Sehr reines, 99,7 procentiges Wasserstoffsperoxyd lässt sich am einfachsten durch Destillation seiner wässerigen Lösung (z. B. der käuflichen 3 procentigen) unter einem Drucke von 68 mm erhalten. Bei $84-85^{\circ}$ destillirt fast vollkommen wasserfreies Superoxyd über [Wolfenstein, Berl. Ber. 27 (1894), 3307].

Ausser durch Umsetzung von Metallsperoxyden entsteht das Wasserstoffsperoxyd noch vielfach auf andere Weise (obgleich nur in geringerer Menge). So bildet es sich häufig bei langsamen Oxydationen, wobei zuweilen auch Ozon entsteht. Lässt man mit Wasser übergossenen Phosphor sich an der Luft oxydiren (s. S. 92), so findet sich im Wasser etwas Wasserstoffsperoxyd, während die Luft Ozon enthält. Schüttelt man in einer mit Luft gefüllten Flasche Zink mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Wasserstoffsperoxyd, das durch weitere Einwirkung des Zinks wieder zerstört wird. Schüttelt man Zinkamalgam bei Gegenwart von Kalkmilch mit Kalilauge, so schlägt sich sofort Calciumsperoxyd CaO_2 nieder. Ebenso verhalten sich Kupfer, Blei, Eisen und andere Schwermetalle beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, ferner viele organische Substanzen, wie Pyrogallussäure und Gerbsäure, bei ihrer Oxydation an der Luft. Auch bei Verbrennungen entsteht häufig in geringer Menge Wasserstoffsperoxyd (und Ozon), wenn man die Flamme rasch abkühlt, — so bei der Berührung einer Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme mit Wasser; vergl. Traube, Berl. Ber. 26 (1893), II, 1471, 1476.

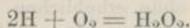
Gewöhnlich erklärt man diese Bildung von Wasserstoffsperoxyd (und Ozon) dadurch, dass bei den Oxydationen Sauerstoffmoleküle gespalten werden, und die Sauerstoffatome in statu nascendi eine geringe Menge Wasser zu Superoxyd und Sauerstoff zu Ozon oxydiren. Das seltene Auftreten von Ozon findet entweder in der Schwierigkeit seiner Bildung Erklärung, oder dadurch, dass es durch die reagirenden Körper (Zink etc.) leicht zerstört wird — ebenso wie das auch mit dem Superoxyd der Fall ist.

Für die Entstehung von Wasserstoffsperoxyd durch Oxydation von Wasser scheint sein Auftreten bei der Oxydation von Phosphor, beim Schütteln von Terpentinöl mit Wasser und Luft oder von ozonisirtem

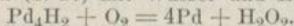
Aether mit Wasser zu sprechen. Wahrscheinlich jedoch erfolgt bei den meisten Oxydationsreactionen die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Reduction von Sauerstoff (Hoppe-Seyler und Traube). So kann man annehmen, dass beim Schütteln von Zink (Blei, Eisen) mit Luft und Wasser (oder verdünnter Schwefelsäure) das letzte in der Weise zerlegt wird, dass die Hydroxylgruppe sich mit dem Zink zu Zinkhydroxyd, der freiwerdende Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet:



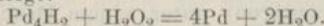
Eine Bestätigung findet diese Annahme in der Elektrolyse des Wassers, wobei am negativen Pol (wo Wasserstoff auftritt) beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, gemäss der Gleichung:



Ferner spricht hierfür die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beim Schütteln von Palladiumwasserstoff (S. 47) mit Wasser und Luft (Traube):

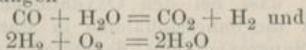


Das entstandene Superoxyd wird durch den überschüssigen Palladiumwasserstoff weiter zerlegt:



In allen diesen Fällen kann die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Sauerstoff erklärt werden. Es ist jedoch nicht richtig, dass Wasserstoffsuperoxyd stets nur durch Reduction von molekularem Sauerstoff gebildet wird (s. oben). Besonders beweisend hierfür ist die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd am positiven Pol bei der Elektrolyse von Schwefelsäure, durch Zersetzung der zunächst gebildeten Ueberschwefelsäure (S_2O_7 oder $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$ — s. diese) (Richarz).

Die intermediäre Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bei Oxydationen und Verbrennungen hat zu der Annahme geführt, dass alle Oxydationen durch die vorläufige Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bedingt sind — Oxydationstheorie von Traube. Den Beweis hierfür glaubte man in dem Umstände zu finden, dass verschiedene Oxydationen — so die Verbrennung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd CO_2 — nur bei Gegenwart von Wasserdampf leicht erfolgen (Dixon). Die Reaction sollte alsdann nach der Gleichung $\text{CO} + 2\text{OHH} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ verlaufen. Genauere Versuche haben jedoch erwiesen, dass die Anwesenheit von Wasserdampf (Feuchtigkeit) nicht unbedingt bei Oxydationen nothwendig ist. Kohlenoxyd und Sauerstoff verbinden sich auch in völlig trockenem Zustande bei höheren Temperaturen zu Kohlendioxyd. Ihre leichtere Verbindung bei Gegenwart von etwas Wasserdampf beruht nur darauf, dass die Umsetzungen



leichter und bei einer niedrigeren Temperatur erfolgen als die directe Verbindung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ (Lothar Meyer; vergl. S. 101).

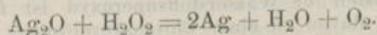
Das durch Destillation unter vermindertem Druck dargestellte Wasserstoffsuperoxyd ist eine wasserklare, syrupdicke Flüssigkeit, die nicht so leicht wie Wasser benetzt. An der Luft verdunstet es.

Auf der Haut ruft es ein empfindliches prickelndes Gefühl und weisse Flecken hervor. Seine wässerige, nicht zu verdünnte Lösung reagirt sauer und schmeckt bitter herb. Gegen Wärmeeinwirkung ist Wasserstoffsperoxyd durchaus nicht so empfindlich, wie man bis jetzt annahm, vorausgesetzt, dass es von alkalisch reagirenden Verbindungen, Schwermetallen und festen Körpern jeder Art, auch chemisch ganz indifferenten, vollkommen frei ist. Es mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser; Mischungen von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ erstarren erst weit unter -20° . Beim Erwärmen von Lösungen, die über 40 Proc. Wasserstoffsperoxyd enthalten, verflüchtigt es sich in reichlichem Maasse und grossentheils unzersetzt mit den Wasserdämpfen (Wolfenstein, s. S. 111).

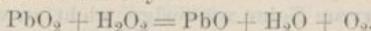
Concentrirte Lösungen von Wasserstoffsperoxyd zersetzen sich unter Abscheidung von Sauerstoff ziemlich schnell; verdünnte, etwas angesäuerte Lösungen halten sich länger. In Folge der leichten Zersetzbarkeit, und da hierbei der Sauerstoff gleichsam in statu nascendi auftritt (S. 54), wirkt das Wasserstoffsperoxyd stark oxydirend. So werden Selen, Chrom, Arsen in die entsprechenden Säuren verwandelt; Schwefelmetalle werden zu schwefelsauren Salzen (PbS zu SO_4Pb) oxydirt; aus Bleiacetatlösung wird braunes Bleisuperoxyd gefällt, das durch überschüssiges Wasserstoffsperoxyd wieder entfärbt wird (s. unten). Organische Farbstoffe werden entfärbt und zerstört. Aus Schwefelwasserstoff wird Schwefel, aus Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff werden Chlor und Jod abgeschieden ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$). Das Wasserstoffsperoxyd wirkt daher ähnlich wie das Ozon; beide Substanzen verlieren leicht ein Atom Sauerstoff, das sich auf andere Körper überträgt.

Auf eine neutrale Lösung von Jodkalium wirkt Wasserstoffsperoxyd nur sehr langsam ein, während Ozon sofort Jod ausscheidet; fügt man aber zu der Lösung etwas Platinmohr oder Eisenvitriol oder Blutkörperchen (vgl. S. 95), so wird sofort Jod ausgeschieden, welches hinzugesetzte Stärkelösung tief blau färbt.

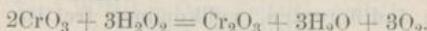
In allen diesen Fällen wirkt das Wasserstoffsperoxyd oxydirend. Einige Körper dagegen werden durch H_2O_2 reducirt, unter Ausscheidung von Sauerstoff; es sind das einige wenig beständige Oxyde, Superoxyde und die höchsten Sauerstoffverbindungen einiger Metalle, wie Uebermangansäure und Chromsäure. Ebenso werden Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd unter lebhafter Sauerstoffentwicklung zu den entsprechenden Metallen reducirt:



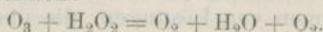
Bleisuperoxyd wird zu Bleioxyd:



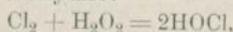
Die rothe Lösung des Kaliumpermanganats (MnO_4K) wird bei Gegenwart von Säuren entfärbt, indem ein Manganoxydulsalz entsteht (s. S. 115). Auf gleiche Weise werden Chromsäure und deren Salze in Chromoxyd verwandelt:



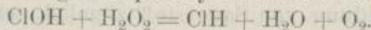
Aehnlich zersetzen sich Ozon und Wasserstoffsperoxyd allmählich zu Wasser und Sauerstoff:



Chlor wird in wässriger Lösung durch Wasserstoffsperoxyd zu unterchloriger Säure oxydirt:



die durch überschüssiges Superoxyd wieder reducirt wird:



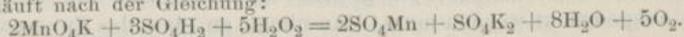
Alle diese Reductionsreactionen werden gewöhnlich in folgender Weise erklärt. Die Sauerstoffatome (wie auch die anderer Elemente) haben zu einander eine bestimmte Affinität, die bei ihrem Zusammentritt zu Molekülen gesättigt wird. In Folge dessen lösen die mit anderen Körpern nur schwach verbundenen Sauerstoffatome sich von diesen ab, vereinigen sich untereinander und bilden Sauerstoffmoleküle O_2 . Daher wird durch diese Reactionen der aus der Gasdichte abgeleitete Schluss bestätigt, dass die Moleküle der freien Elemente aus zwei (oder mehreren) Atomen bestehen. Eine Erklärung der grossen Reactionsfähigkeit des Wasserstoffsperoxydes ergibt sich auch aus seinen thermochemischen Beziehungen (s. S. 115).

Durch viele Körper, namentlich wenn dieselben fein zertheilt sind, erleidet das Wasserstoffsperoxyd eine Zersetzung in Wasser und Sauerstoff, ohne dass diese Körper selbst verändert werden. In dieser Art wirken Gold, Platin, Silber, Mangansperoxyd, Kohle und andere. Derartige Wirkungen, bei denen einer der reagirenden Körper augenscheinlich keine Veränderung erleidet, hat man *katalytische* genannt (*καταλύω*, auflösen). In vielen Fällen erklären sie sich durch die vorübergehende Bildung von Zwischenproducten, die dann auf einander einwirken. So kann man annehmen, dass sich bei der Einwirkung von Silber und Gold auf Wasserstoffsperoxyd zuerst Oxyde bilden, die dann durch das Superoxyd auf die oben erwähnte Weise wieder reducirt werden.

Reactionen zur Nachweisung des Wasserstoffsperoxyds. Jodkalium wird durch Wasserstoffsperoxyd nur langsam zersetzt; bei Gegenwart von Eisenvitriol jedoch scheidet sich sofort Jod aus, durch die Blaufärbung von Stärkekleister erkennbar. Ebenso wird bei Gegenwart von Eisenvitriol Guajakinctur sofort blau gefärbt, Indigolösung entfärbt. Am charakteristischsten für Wasserstoffsperoxyd ist folgende Reaction: man bringt etwas davon zu einer Chromsäurelösung, fügt Aether hinzu

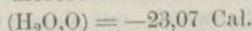
und schüttelt heftig durch; der oben aufschwimmende Aether färbt sich alsdann schön dunkelblau (vgl. Chromsäure). Auch eine Lösung von Titansäure in Schwefelsäure (mit viel Wasser verdünnt) ist ein empfindliches Reagens, indem sie durch Spuren von Wasserstoffsperoxyd orange-gelb gefärbt wird; diese Reaction kann auch bei Gegenwart von Ueberschwefelsäure Anwendung finden.

Quantitativ bestimmt man das Wasserstoffsperoxyd mittelst einer Lösung Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalte (siehe Mangan), die man zu der mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Wasserstoffsperoxyd so lange hinzufügt, bis bleibende Rothfärbung eintritt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



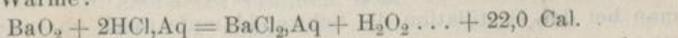
Oder man schüttelt die auf Wasserstoffsperoxyd zu prüfende Lösung (Regenwasser) in einem Stöpselglase mit fünfprocentiger Jodkaliumlösung und etwas Stärkekleister, lässt einige Stunden stehen und bestimmt das ausgeschiedene Jod colorimetrisch (Schöne).

Thermochemisches Verhalten. Der grossen Reactionsfähigkeit des Wasserstoffsperoxydes, seinen Bildungsweisen und Umsetzungen entsprechen auch seine thermochemischen Beziehungen. Aehnlich dem Ozon (s. S. 95), ist das Wasserstoffsperoxyd im Vergleich zum Wasser eine endothermische Verbindung, d. h. es enthält mehr Energie als dieses:



Seine Bildung aus Wasser verlangt Energiezufuhr; es kann daher nur schwierig und ausnahmsweise durch Oxydation von Wasser gebildet werden und geht leicht wieder in das beständigere Wasser über. Die Oxydationen mittelst Wasserstoffsperoxyd verlaufen daher, ähnlich wie beim Ozon, weit energischer als die mittelst freien Sauerstoffs, da dabei 23,07 Calorien mehr entwickelt werden.

Die Bildung von Wasserstoffsperoxyd durch Umsetzung von Baryumsperoxyd mit Salzsäure erfolgt unter Entwicklung von 22 Cal. Wärme:



In gleicher Weise entsteht Wasserstoffsperoxyd auch aus anderen Superoxyden (wie Kalium-, Calcium- und Zink-superoxyd), die durch Säuren unter Wärmeentwicklung zersetzt werden. Dagegen bilden die Superoxyde oder Dioxyde von Blei und Mangan (PbO_2 und MnO_2) kein Wasserstoffsperoxyd, weil sie wahrscheinlich eine andere chemische Constitution als die oben genannten besitzen.

Das Wasserstoffsperoxyd findet sich in geringer Menge in der Luft und ist fast in jedem Regenwasser, häufig auch im Schnee nachzuweisen — nicht aber in natürlichem Thau und Reif. Seine Menge schwankt von 0,05 bis 1 Milligramm im Liter Regenwasser.

Seine Entstehung in der Luft ist vielleicht verursacht durch die Einwirkung von Ozon auf Ammoniak, wobei Ammoniumnitrit, Wasserstoffsperoxyd und Sauerstoff gebildet werden (Carius).

Aus der Analyse des Wasserstoffsperoxydes ergibt sich, dass in ihm auf 1 Theil Wasserstoff 15,96 Theile Sauerstoff enthalten sind; seine einfachste Formel wäre daher HO. Die vergleichsweise Schwerflüchtigkeit der Verbindung, wie auch die oben erwähnten Reactionen, lassen es jedoch wahrscheinlich erscheinen, dass das Molekül Wasserstoffsperoxyd grösser ist und durch die Formel H_2O_2 ausgedrückt werden muss. Man nimmt an, dass das Superoxyd aus zwei mit einander verbundenen Hydroxylgruppen OH besteht: HO-OH.

2. Schwefel.

Atom: S = 31,98. Molekül: S_2 = 63,96 (über 1000° C.).

Der Schwefel ist sowohl im freien Zustande als auch namentlich in Verbindungen in der Natur sehr verbreitet. Der freie Schwefel kommt in vulkanischen Gegenden vor; namentlich in Sicilien bildet er, mit Gyps, Kalkstein und Mergel gemengt, grosse Ablagerungen. Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen heissen Kiese, Blenden und Glanze. In Verbindung mit Sauerstoff und Calcium bildet der Schwefel den weitverbreiteten, Gyps genannten, schwefelsauren Kalk. Auch findet er sich in vielen organischen Substanzen.

Zur Gewinnung des Schwefels wird der natürliche Schwefel in Sicilien in grossen Meilern, die mit Erde bedeckt werden, ausgeschmolzen oder auch aus thönernen Retorten destillirt. Dieser käufliche Rohschwefel wird zur Reinigung nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt und dann in geschmolzenem Zustande in cylindrische Formen gegossen — Stangenschwefel. Kühlt man bei der Destillation die Schwefeldämpfe rasch ab (was in der Weise geschieht, dass man sie in eine geräumige Kammer leitet, wodurch kalte Luft streicht), so verdichten sie sich zu einem feinen gelben Pulver, das Schwefelblumen (*Flores sulfuris*) genannt wird.

Auch aus dem sehr verbreiteten Schwefelkies (FeS_2) kann der Schwefel durch Erhitzen gewonnen werden.

Beträchtliche Mengen von Schwefel werden aus der zur Reinigung des Leuchtgases verwendeten Laming'schen Masse, sowie auch aus den Nebenproducten bei der Sodadarstellung nach Leblanc gewonnen (s. Soda).

Der freie Schwefel tritt in mehreren allotropischen Modificationen auf (vgl. S. 95).

1) Der gewöhnliche oder rhombische Schwefel kommt in der Natur in schön ausgebildeten rhombischen Pyramiden (S. 32) krystallisirt vor. Er ist blassgelb, hart und sehr spröde; beim Reiben wird er negativ elektrisch. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,07. In Alkohol und Aether ist er schwer löslich, ziemlich leicht in Kohlenwasserstoffen und ätherischen Oelen. Als beste Lösungsmittel dienen Schwefelchlorür (S_2Cl_2) und Schwefelkohlenstoff (CS_2); vom letzten lösen 100 Theile bei $22^\circ C.$ 46 Theile Schwefel. Beim langsamen Verdunsten der Lösungen krystallisirt der Schwefel in durchsichtigen, glänzenden rhombischen Pyramiden, wie der natürlich vorkommende. Er schmilzt bei $114,5^\circ C.$ zu einer gelben, beweglichen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erwärmen dunkel und dick, und bei 250° so zähe wird, dass sie sich nicht mehr aus dem Gefässe ausgiessen lässt. Ueber 300° wird der Schwefel wieder dünnflüssig; siedet bei $448^\circ C.$ und verwandelt sich in einen braungelben Dampf.

2) Der prismatische oder monokline Schwefel bildet sich aus dem rhombischen, wenn man diesen bis zu seiner Schmelztemperatur erhitzt. Geschmolzener Schwefel erstarrt gewöhnlich monoklinisch (aus überschmolzenem Schwefel krystallisiren bei 90° rhombische Krystalle). Am besten erhält man die monoklinen Krystalle auf folgende Weise. Man schmilzt Schwefel in einem thönernen Tiegel, lässt ihn langsam erkalten, bis sich eine Kruste gebildet, stösst dann die Kruste durch und giesst den flüssig gebliebenen Schwefel aus. Man findet alsdann die Wände des Tiegels mit langen, etwas biegsamen, durchsichtigen, bräunlich gelben Nadeln oder Prismen des monoklinen Systems bedeckt. Dieselben monoklinen Krystalle erhält man, wenn man eine gesättigte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einer Glasröhre einschmilzt, auf $100^\circ C.$ erhitzt und dann allmählich erkalten lässt; es scheiden sich dann zuerst monokline Prismen, später bei niedrigerer Temperatur rhombische Pyramiden aus. Die derart dargestellten monoklinen Krystalle sind fast farblos und ganz durchsichtig.

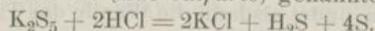
Aus der übersättigten Lösung von Schwefel in Benzin lassen sich nach Belieben rhombische oder monokline Krystalle erhalten, wenn man kleine Splitter der entsprechenden Krystalle in die Lösung einträgt.

Der monokline Schwefel hat ein geringeres specifisches Gewicht ($= 1,96$) und schmilzt erst bei 120° . Er löst sich in denselben Lösungsmitteln, wie der rhombische Schwefel. Die monokline Modification ist wenig beständig; die durchsichtigen Prismen und Nadeln werden bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung undurchsichtig, blassgelb und specifisch schwerer und gehen

in ein Gefüge von Pyramiden der rhombischen Modification über, welches die äussere Form der Prismen beibehält. Aehnlich verhält sich der Stangenschwefel: die frisch gegossenen Stangen bestehen aus monoklinischen Säulen, gehen aber mit der Zeit, indem sie ihr spezifisches Gewicht ändern, in die rhombische Modification über.

3) Der weiche, plastische Schwefel scheint aus zwei Modificationen zu bestehen. Man erhält ihn, wenn man Schwefel auf 230° erhitzt und in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser giesst, als eine weiche, plastische Masse von gelbbrauner Farbe und dem spec. Gew. 1,92. Nach einigen Tagen erhärtet er, indem er sich in rhombischen Schwefel verwandelt. Bei 95° geht die Umwandlung momentan, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, vor sich. Behandelt man den plastischen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, so löst er sich nur theilweise; es hinterbleibt ein amorphes Pulver, das in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist — amorpher unlöslicher Schwefel. Derselbe entsteht auch durch Einwirkung von Licht auf gelösten oder geschmolzenen Schwefel, wie auch durch Zersetzen der Halogenverbindungen des Schwefels mit Wasser. Die durch rasches Abkühlen von Schwefeldampf erhaltenen Schwefelblumen sind ebenfalls grösstentheils in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Bei 100° C. geht der amorphe unlösliche Schwefel wieder in gewöhnlichen über.

Giesst man zu einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium oder -Schwefelcalcium Salzsäure, so scheidet sich Schwefel als feines weisses, Schwefelmilch (*Lac sulfuris*) genanntes Pulver aus:



Er ist amorph, in Schwefelkohlenstoff löslich und geht allmählich in rhombischen Schwefel über.

Die Existenz dieser verschiedenen Modificationen des Schwefels kann man, ähnlich wie die von gewöhnlichem Sauerstoff und Ozon, durch die Annahme erklären, dass die Moleküle des Schwefels nicht unter allen Umständen aus der nämlichen Anzahl von Atomen bestehen. Für diese Annahme spricht das Verhalten des Schwefeldampfes, insofern seine Dichte bei 500° zu 96 ($H=1$) gefunden worden ist. Mit Zunahme der Temperatur nimmt die Dampfdichte stetig ab, wird erst bei etwa 1000° constant und beträgt dann 32, entspricht also nun dem Molekulargewicht 64. Da aber, wie wir sehen werden, das Atomgewicht des Schwefels nahezu 32 ist, so folgt daraus, dass bei 1000° die Moleküle Schwefel aus zwei Atomen bestehen ($S_2 = 64 = 2 \times 32$). Bei niederen Temperaturen scheint der Schwefeldampf aus Molekülen zu bestehen, die mehr wie zwei Atome

enthalten; so entspricht die bei 500° gefundene Dichte 96 dem Molekulargewicht 192; demnach besteht bei dieser Temperatur der Schwefeldampf aus Molekülen, die durchschnittlich 6 Atome enthalten. Bei höherer Temperatur werden diese atomreichen Moleküle dissociirt (vgl. S. 102) und zerfallen in normale, 2-atomige Moleküle; die Dissociation beginnt bei 700° und ist bei 1000° vollständig. Da somit die Schwefelmoleküle bei sehr hoher Temperatur aus zwei, bei weniger hoher aus mehr Atomen bestehen, so können wir annehmen, dass im flüssigen und festen Zustande die Moleküle noch atom-reicher sind, und dass sich die verschiedenen allotropischen Modificationen des Schwefels durch die Anzahl der Atome von einander unterscheiden, die in ihren Molekülen enthalten sind. Aehnlich wie Schwefel kommen auch andere feste Metalloide, z. B. Selen, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium, in verschiedenen Modificationen vor. Wir haben bis jetzt kein Mittel, die Molekulargrösse der Elemente im flüssigen und festen Zustande zu bestimmen; es spricht aber vieles dafür, dass die erwähnten Elemente im freien Zustande aus sehr atomreichen Molekülen bestehen. Eine andere Erklärung des Vorkommens allotropischer Modificationen werden wir bei Besprechung der verschiedenen Phosphorarten kennen lernen.

Chemische Eigenschaften. Seinem chemischen Verhalten nach ist der Schwefel dem Sauerstoff sehr ähnlich; gleich ihm verbindet er sich direct mit den meisten Elementen. An der Luft auf 260° erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit lichtschwacher bläulicher Flamme zu gasförmigem Schwefeldioxyd (SO_2). Diese Vereinigung von Schwefel mit Sauerstoff zu Schwefeldioxyd findet allmählich schon bei niederen Temperaturen (gegen 180°) statt, wobei im Dunkeln eine weisse Phosphoreszenzflamme auftritt. Fast alle Metalle verbinden sich direct mit Schwefel zu Schwefelmetallen oder Sulfiden. Reibt man Quecksilber mit Schwefelblumen und Wasser zusammen, so erhält man schwarzes Schwefelquecksilber. Ein feuchtes Gemenge von Eisenfeile und Schwefel erglüht nach einiger Zeit. Kupfer und Eisen verbrennen in Schwefeldampf. Die Schwefelverbindungen sind den Sauerstoffverbindungen sehr ähnlich; sie entsprechen ihnen vielfach sowohl dem chemischen Verhalten wie der Zusammensetzung nach. Die völlige Analogie in der Zusammensetzung geht aus folgenden Formeln hervor:

H_2O	Wasser	H_2S	Schwefelwasserstoff
KOH	Kaliumoxydhydrat	KSH	Kaliumsulfhydrat
BaO	Baryumoxyd	BaS	Baryumsulfid
CO_2	Kohlendioxyd	CS_2	Schwefelkohlenstoff
CO_3K_2	Kaliumcarbonat	CS_3K_2	Kaliumsulfocarbonat.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

1. Schwefelwasserstoff.

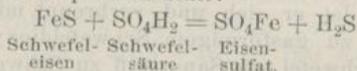
$$\text{H}_2\text{S} = 33,98. \quad \text{Gasdichte} = 16,99.$$

Der Schwefelwasserstoff kommt in der Natur hauptsächlich in vulkanischen Gasen und in den sogenannten Schwefelwässern (s. S. 100) vor. Er entsteht stets bei der Fäulniss organischer Massen aus den in ihnen enthaltenen schwefelhaltigen Substanzen, besonders den Eiweissstoffen; hierbei werden auch Sulfate, z. B. Gyps, unter Bildung von Schwefelwasserstoff reducirt. Daher sein Vorkommen in faulen Eiern, Kloaken, Aborten u. s. w.

Direct aus seinen Bestandtheilen bildet sich der Schwefelwasserstoff, obgleich in geringer Menge, wenn Wasserstoffgas durch siedenden Schwefel geleitet wird, oder wenn man Schwefeldämpfe mit Wasserstoff gemengt bei 500° C. über poröse Körper (wie Birstein, Ziegel) leitet. Verschiedene Schwefelmetalle werden beim Glühen in einem Strome von Wasserstoff unter Schwefelwasserstoffbildung reducirt:



Zur Darstellung von Schwefelwasserstoff lässt man Säuren auf Schwefelmetalle einwirken. Gewöhnlich nimmt man Schwefeleisen und verdünnte Schwefelsäure; alsdann findet die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt:



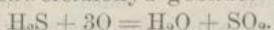
Die Operation kann im Apparat von Kipp (S. 41) oder in dem Fig. 46 (S. 42) abgebildeten ausgeführt werden. Der so dargestellte Schwefelwasserstoff enthält gewöhnlich auch Wasserstoff beigemengt, weil das Schwefeleisen gewöhnlich auch metallisches Eisen enthält. Ganz reinen Schwefelwasserstoff gewinnt man durch Erhitzen von Schwefelantimon mit conc. Salzsäure:



Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas; in grösserer Menge eingeathmet wirkt er betäubend und sehr giftig. Er verdichtet sich bei mittlerer Temperatur unter dem Druck von 17 Atmosphären (unter gewöhnlichem Druck bei -74°) zu einer farblosen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,9, die unter 760 mm Druck bei -63,5° siedet und bei -91° zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Seine Gasdichte beträgt 16,99 (H = 1), oder 1,177 (Luft = 1). 1 Vol. Wasser löst 3-4 Vol. des Gases; die Lösung, die alle chemischen Eigen-

schaften des gasförmigen Schwefelwasserstoffs besitzt, wird Schwefelwasserstoff-Wasser genannt.

An der Luft entzündet, brennt das Gas mit bläulicher Flamme, indem Wasser und Schwefeldioxyd gebildet werden:

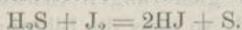


Bei ungenügendem Luftzutritt, oder wenn man die Flamme durch Einführung eines kalten Körpers abkühlt, verbrennt nur der Wasserstoff, während der Schwefel sich in freiem Zustande ausscheidet. In wässriger Lösung wird der Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach zersetzt, indem sich Schwefel als feines Pulver absetzt:



Das Schwefelwasserstoff-Wasser trübt sich daher beim Stehen an der Luft.

Aehnlich wie der Sauerstoff wirken auch die Halogene; es bilden sich Halogenwasserstoffe unter Ausscheidung von Schwefel:



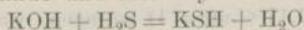
Diese Reaction, die überdies nur bei Gegenwart von Wasser eintritt, dient zur Darstellung von Jodwasserstoff (S. 66).

In Folge seiner leichten Oxydirbarkeit wirkt der Schwefelwasserstoff als Reductionsmittel: er entzieht sauerstoffreichen Verbindungen einen Theil desselben (S. 67 u. 91). So werden Chromsäure, Mangansäure, Salpetersäure zu niederen Oxydationsstufen reducirt. Giesst man in ein mit trockenem Schwefelwasserstoffgas gefülltes Gefäss etwas rauchende Salpetersäure, so entzündet sich das Gemenge mit schwacher Explosion.

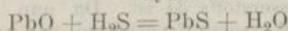
Der Schwefelwasserstoff hat schwach saure Eigenschaften; er röthet blaues Lackmuspapier, bildet mit den Basen salzartige Verbindungen und wird daher auch Schwefelwasserstoffsäure genannt. Fast alle Metalle scheiden aus ihm Wasserstoff aus unter Bildung von Metallsulfiden:



Mit den Oxyden und Hydroxyden der Metalle bildet der Schwefelwasserstoff Metallsulfide und Metallhydrosulfide (Sulphhydrate):



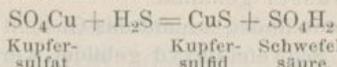
Kalium-
hydrosulfid



Blei-
sulfid.

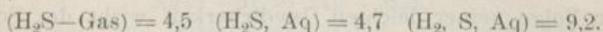
Man kann daher die Schwefelmetalle, ähnlich wie die Halogenmetalle, als Salze, und zwar als solche der Schwefelwasserstoffsäure betrachten. Da die Schwefelverbindungen vieler Elemente

in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind, so werden sie aus den Lösungen dieser Elemente durch Schwefelwasserstoff gefällt:



Die Niederschläge sind verschiedenartig gefärbt (Schwefelkupfer — schwarz, Schwefelcadmium — gelb, Schwefelantimon — orange) und dienen dadurch zur Erkennung der entsprechenden Metalle. Papier, das mit Bleisalzlösung getränkt ist, wird durch Schwefelwasserstoff sofort geschwärzt, unter Bildung von schwarzem Schwefelblei — empfindliche Reaction auf Schwefelwasserstoff.

Thermochemisches Verhalten. Der Schwefelwasserstoff ist eine schwach exothermische Verbindung. Bei der Vereinigung von Wasserstoffgas mit festem Schwefel zu Schwefelwasserstoff würden, wie man durch Rechnung findet, 4,5 Cal. entwickelt werden. Die Lösungswärme des gasförmigen Schwefelwasserstoffs in viel Wasser beträgt +4,7 Cal., so dass die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs in verdünnter wässriger Lösung im Ganzen 9,2 Cal. beträgt:

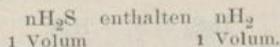


Entsprechend seiner geringen Bildungswärme entsteht der Schwefelwasserstoff nur schwierig durch directe Vereinigung seiner Elemente und kann er durch Hitze leicht wieder dissociirt werden. Auch sein chemisches Verhalten entspricht der geringen Bildungswärme (s. S. 128).

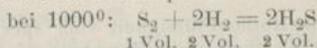
Molekularformel des Schwefelwasserstoffs. Atomgewicht des Schwefels. Die Analyse des Schwefelwasserstoffs ergibt, dass er aus 1 Theil Wasserstoff und 16 (genauer 15,98) Theilen Schwefel besteht. Wäre die Molekularformel des Schwefelwasserstoffs HS, so wäre das Atomgewicht des Schwefels = 16 (vgl. S. 107). Die grosse Analogie zwischen Schwefelverbindungen und Sauerstoffverbindungen (s. S. 119) macht es wahrscheinlich, dass beiden ähnliche Formeln zukommen. Die Molekularformel des Schwefelwasserstoffs wäre daher $\text{H}_2\text{S} = 34$ und das Atomgewicht des Schwefels = 32. Darnach muss die Gasdichte des Schwefelwasserstoffs $\frac{34}{2} = 17$ (H = 1) oder 1,17 (Luft = 1) betragen, was durch den Versuch bestätigt wird. Andererseits folgt aus der Gasdichte, dass das Molekulargewicht des Schwefelwasserstoffs 34 ist. Da nun der Analyse nach in 34 Th. desselben 2 Th. Wasserstoff enthalten sind, so enthält das Molekül 2 Atome Wasserstoff. Dass die damit verbundenen 32 Th. Schwefel einem Atom Schwefel entsprechen, müssen wir deshalb annehmen, weil im Molekül keiner Schwefelverbindung weniger als 32 Th. Schwefel gefunden worden sind (vgl. S. 86).

Aus der Molekularformel H_2S schliessen wir ferner, dass der in

1 Volum Schwefelwasserstoff enthaltene Wasserstoff im freien Zustande dasselbe Volum erfüllt:

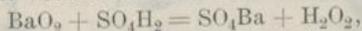


Dieser Schluss wird durch folgenden Versuch bestätigt. In eine gebogene, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (s. S. 85 Fig. 62) bringt man trockenes Schwefelwasserstoffgas, führt dann in die Krümmung der Röhre ein Stückchen metallisches Zinn ein und erhitzt mit einer Lampe. Der Schwefel des Schwefelwasserstoffs verbindet sich alsdann mit dem Zinn zu festem Schwefelzinn, während der Wasserstoff in freiem Zustande ausgeschieden wird; sein Volum ist genau gleich dem Volum des angewandten Schwefelwasserstoffs. Die mit dem Wasserstoff (2 Th.) verbundene Menge Schwefel (32 Th.) würde in Gasform bei 1000° (wo die Gasdichte = 32, s. S. 119) genau das halbe Volum des Wasserstoffs betragen, bei 500° aber, wo die Gasdichte des Schwefels die dreifache ist, $\frac{1}{6}$ Volum des Wasserstoffs. Demnach entsteht 1 Volum Schwefelwasserstoff aus 1 Volum Wasserstoff und $\frac{1}{6}$ Volum Schwefeldampf (bei 500°), oder wie es gewöhnlich ausgedrückt wird: 2 Volume Schwefelwasserstoff bestehen aus 2 Volumen Wasserstoff und $\frac{1}{3}$ Volum Schwefeldampf. Molekular geschrieben haben wir:



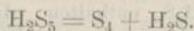
2. Wasserstoffsperoxyd.

So wie bei Einwirkung von Säuren auf verschiedene Peroxyde Wasserstoffsperoxyd entsteht, so bildet sich aus einigen Metallsperoxyden, gewöhnlich Metallpolysulfide genannt, Wasserstoffsperoxyd. Hierfür kommen wesentlich in Betracht die Metalle Kalium und Natrium, von denen jedes 4 Polysulfide liefert. Vom Natrium z. B. kennen wir ausser dem gewöhnlichen Sulfid Na_2S die Verbindungen Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 , Na_2S_5 (zweifach-, dreifach- u. s. f. Schwefelnatrium). Man hat lange Zeit hindurch geglaubt, dass die Zersetzung dieser Polysulfide durch verdünnte Säuren in ähnlicher Weise, wie die des Baryumperoxydes durch z. B. verdünnte Schwefelsäure verlaufe:

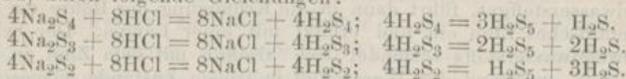


dass also jedem Polysulfid ein Wasserstoffpolysulfid entspreche. Hierfür spricht auch der Umstand, dass von dem Strychnin eine krystallisierende Verbindung mit H_2S_3 , von dem Brucin eine solche mit H_2S_2 beschrieben worden war. Nach Untersuchungen von Rebs bildet sich jedoch wahrscheinlich bei der Zersetzung der verschiedenen Polysulfide stets das Wasserstoffpentasulfid H_2S_5 , ein hellgelbes, klares, leicht flüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch. Sein spec. Gewicht beträgt bei 15° 1,71. In trockenem Zustande unter Abschluss von Luft zersetzt es sich nur langsam; durch Wasser wird es rasch unter Schwefelwasserstoffentwicklung und

Abscheidung von Schwefel zerlegt. Dieselbe Zersetzung erleidet es beim Erwärmen:



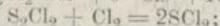
Die Bildung von Wasserstoffpentasulfid aus Zweifach-, Dreifach- und Vierfach-Schwefelalkalien erklärt sich nach Rebs [vergl. Ann. Chem. (1888) 246, 354] durch folgende Gleichungen:



Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen.

Der Schwefel bildet mit Chlor drei Verbindungen: SCl_2 , SCl_4 und S_2Cl_2 , wovon nur die letzte praktische Anwendung findet.

Zweifach-Chlorschwefel SCl_2 oder **Schwefeldichlorid** wird erhalten, wenn man S_2Cl_2 bei $+6^\circ$ bis $+10^\circ$ mit Chlor sättigt:



das überschüssige Chlor entfernt man durch einen Strom von trockenem Kohlensäuregas.

Es ist eine dunkelrothe Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,62. Sie kocht bei 64° , unter theilweiser Zersetzung in S_2Cl_2 und Cl_2 ; diese Dissociation beginnt schon bei mittlerer Temperatur.

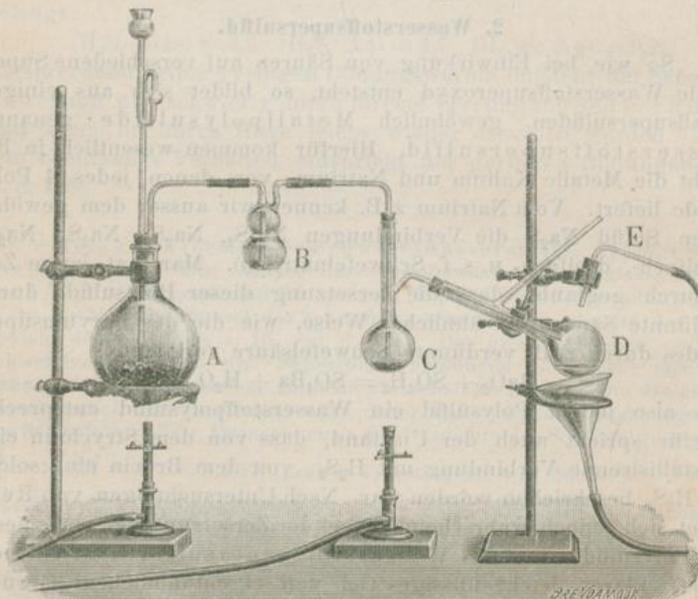


Fig. 70.

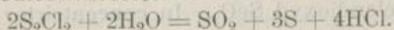
Vierfach-Chlorschwefel SCl_4 oder **Schwefeltetrachlorid** ist nur bei Temperaturen unter 0° C. beständig. Er entsteht beim Sättigen von

Schwefelchlorür (s. u.) mit Chlor bei -20° bis -22° . Die Dissociation $S\text{Cl}_4 = S\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ beginnt schon bei -20° und ist bei $+6^{\circ}$ fast vollständig. Mit einigen Chloriden (wie Zinnchlorid SnCl_4 , Arsenchlorür AsCl_3 , Antimonchlorür SbCl_3) giebt er krystallinische Verbindungen.

Die beständigste Chlorverbindung des Schwefels ist der

Einfach-Chlorschwefel oder das **Schwefelchlorür** S_2Cl_2 . Man erhält diesen Körper, wenn man trockenes Chlorgas über geschmolzenen Schwefel leitet, der sich in dem Kolben C befindet (Fig. 70). Das Schwefelchlorür destillirt über und verdichtet sich in der Vorlage D; zur Reinigung wird es nochmals destillirt. [Fig. 70 A: Chlorentwicklung; B: Waschflasche; E: Wasserzfluss zum Kühlen.]

Das Schwefelchlorür ist eine rothgelbe Flüssigkeit von scharfem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch; es hat das spec. Gewicht 1,68 und siedet bei 138° . Seine Dampfdichte beträgt 67 ($H = 1$), entsprechend der Molekularformel $\text{S}_2\text{Cl}_2 = 134,7$. Es raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Schwefeldioxyd, Schwefel und Chlorwasserstoff:



Das Schwefelchlorür löst leicht Schwefel auf; es dient zum Vulcanisiren des Kautschuks.

Brom bildet mit Schwefel ähnliche Verbindungen, wie Chlor. S_2Br_2 ist eine bei $190-200^{\circ}$ siedende, rothe Flüssigkeit. Verbindungen von Jod und Schwefel sind nicht mit Sicherheit bekannt.

3. Selen.

Atom: Se = 78,9. Molekül: $\text{Se}_2 = 157,8$ (bei 1400° C.).

Das Selen kommt in der Natur nur selten und in geringer Menge vor, hauptsächlich in einigen schwedischen und böhmischen Schwefelkiesen. Beim Rösten dieser Kiese zur Darstellung von Schwefelsäure setzt sich das Selen im Flugstaub der Kanäle oder im Schlamm der Bleikammern ab (vgl. Schwefelsäure); es wurde darin von Berzelius im Jahre 1817 entdeckt.

Wie der Schwefel tritt das Selen in verschiedenen allotropischen Modificationen auf. Das amorphe Selen, durch Reduction von Selenioxyd (SeO_3) mittelst Schwefeldioxyd (SO_2) (siehe Selenioxyd) erhalten, stellt ein in Schwefelkohlenstoff lösliches, rothbraunes Pulver vom spec. Gew. 4,26 dar. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt Selen in braunrothen Kryställchen vom spec. Gew. 4,5. Aus der braunrothen Lösung von Selenkalium scheiden sich beim Stehen an der Luft blättrige, schwarze Selenkrystalle vom spec. Gew. 4,8 ab, die mit Schwefel isomorph und in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Kühlt man geschmolzenes Selen rasch ab, so erstarrt es zu einer amorphen, glasigen, schwarzen Masse vom spec. Gew. 4,28,

die in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Erwärmt man amorphes Selen auf $90-100^{\circ}$, so steigt seine Temperatur plötzlich über 200° ; es verwandelt sich hierbei in eine krystallinische, dunkelgraue Masse vom spec. Gew. 4,8. Sie besitzt Metallglanz, leitet die Elektrizität und ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die nämliche krystallinische unlösliche Modification erhält man durch langsames Abkühlen von geschmolzenem Selen.

Das Selen schmilzt bei 217° und siedet gegen 660° , indem es sich in einen dunkelgelben Dampf verwandelt. Die Dampfdichte nimmt mit steigender Temperatur beständig ab (ähnlich wie beim Schwefel) und wird erst bei 1400° constant. Sie beträgt alsdann 79; das Molekulargewicht ist daher 158, d. h. das Molekül Selen besteht bei 1400° aus 2 Atomen ($2 \times 78,9 = 157,8$).

Das Selen gleicht in seinem chemischen Verhalten vielfach dem Schwefel. Es verbrennt an der Luft mit röthlich-blauer Flamme, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an faulen Rettig erinnernden Geruchs, zu Selendioxyd SeO_2 . In concentrirter Schwefelsäure löst sich Selen mit grüner Farbe unter Bildung von seleniger Säure.

Selenwasserstoff H_2Se entsteht ähnlich wie Schwefelwasserstoff aus Seleneisen und Salzsäure. Er ist ein farbloses, widrig riechendes Gas von giftiger Wirkung, dessen wässerige Lösung sich an der Luft unter Ausscheidung von freiem Selen trübt.

Mit Chlor bildet Selen die Verbindungen SeCl_4 und Se_2Cl_2 , die der Zusammensetzung nach zwar im allgemeinen den entsprechenden Schwefelverbindungen ähnlich sind, sich aber von ihnen dadurch unterscheiden, dass das Vierfach-Chlorselen eine feste, unzersetzt sublimirbare Verbindung ist, die erst gegen 200° Dissociation erleidet.

4. Tellur.

Atom: $\text{Te} = 125^*$.

Das Tellur kommt nur selten vor: entweder gediegen, oder in Verbindung mit Metallen — mit Gold und Silber im Schrifterz, mit Silber und Blei im Tellurblei, mit Wismuth im Tetradymit — hauptsächlich in Siebenbürgen und im Altaigebirge.

Durch schwefelige Säure aus der Lösung von telluriger Säure gefällt (siehe diese), bildet es ein schwarzes Pulver vom spec. Gewicht 5,9. Geschmolzen ist es silberweiss, vollkommen metallglänzend

*) Das Atomgewicht des Tellurs wurde früher zu 128, dann zu 126,8 angenommen. Aus dem später darzulegenden periodischen System der Elemente folgte jedoch mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass es kleiner sein müsse als das des Jodes (126,5), — wie das auch seine neueste experimentelle Bestimmung von Brauner ergeben hat.

und leitet die Elektrizität und Wärme. Es krystallisirt in Rhomboëdern vom spec. Gew. 6,4, schmilzt bei 452° und siedet bei 1390° . An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxyd (TeO_2).

Die Dampfdichte des Tellurs ist bei 1400°C . zu ungefähr 125 gefunden worden, entsprechend der Molekularformel Te_2 .

Der **Tellurwasserstoff** H_2Te , durch Einwirkung von Salzsäure auf Tellurzink erhalten, ist ein farbloses, sehr giftiges Gas von widrigem Geruch. Mit Chlor bildet das Tellur die Verbindungen TeCl_3 und TeCl_4 ; mit Brom TeBr_3 und TeBr_4 .

Zusammenstellung der Elemente der Sauerstoffgruppe.

Die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Gruppe chemisch ähnlicher Körper. Namentlich ist die Aehnlichkeit der drei letzten Elemente eine sehr grosse, während der Sauerstoff, der das niedrigste Atomgewicht besitzt, etwas entfernter steht. Ein ähnliches Verhalten zeigt unter den Halogenen das Fluor, das ebenfalls von Chlor, Brom und Jod etwas abweicht. Wie die Halogene, so zeigen auch die Elemente der Sauerstoffgruppe eine ihren Atomgewichten entsprechende Abstufung in ihren Eigenschaften:

	O	S	Se	Te
Atomgew.	15,96	31,98	78,9	125.

Mit dem Steigen des Atomgewichts findet auch hier gleichsam eine Verdichtung der Substanz statt; die Flüchtigkeit vermindert sich, während die specifischen Gewichte, die Schmelz- und Siedetemperaturen anwachsen, was aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Sauerstoff.	Schwefel.	Selen.	Tellur.
Specif. Gew.	1,124 (bei -181°)	1,95 u. 2,07	4,2 u. 4,8	6,4
Schmelzpunkt	—	$114,5^{\circ}$	217°	452°
Siedepunkt	-181°	440°	660°	1390°
Gasdichte	15,96	31,98	78,9	125

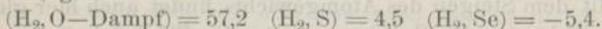
Der Sauerstoff ist ein schwer verdichtbares Gas, während die anderen Elemente dieser Gruppe bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Man muss hierbei aber in Betracht ziehen, dass bei nicht sehr hohen Temperaturen die Moleküle von Schwefel, Selen und Tellur mehr Atome wie das Sauerstoffmolekül enthalten (vgl. S. 118).

Ferner geht mit steigendem Atomgewicht der metalloïde Charakter in einen mehr metallischen über. Das Tellur zeigt alle physikalischen Eigenschaften eines Metalles; auch das Selen besitzt

in der krystallinischen Modification metallische Eigenschaften. Im chemischen Verhalten jedoch erleidet der metalloide Charakter kaum eine Abänderung.

Alle vier Elemente dieser Gruppe verbinden sich in höherer Temperatur mit Wasserstoff zu Verbindungen, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel MH_2 ausgedrückt werden muss. Bei noch mehr gesteigerter Temperatur zerfallen auch alle diese Verbindungen wieder in ihre Bestandtheile. Aber die Analogie zwischen dem Wasser und den Wasserstoffverbindungen von Schwefel, Selen und Tellur erstreckt sich doch nur auf die Formeln; ihrem Wesen nach sind sich diese Verbindungen einander ganz fremd. Dem zu unserem Leben unbedingt notwendigen Wasser stehen Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff als gefährliche Gifte unvermittelt gegenüber. Auch muss es Wunder nehmen, dass das einzige gasförmige Element dieser Gruppe, der Sauerstoff, mit Wasserstoff eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, schon bei 0° feste Verbindung giebt, während die Wasserstoffverbindungen der schwer flüchtigen Elemente Schwefel, Selen und Tellur gasförmig und vergleichsweise schwer verdichtbar sind. Zwar haben wir auch bei den Halogenen gesehen, dass die Wasserstoffverbindung des am schwersten verdichtbaren derselben, des Fluors, den höchsten Siedepunkt besitzt; wir haben aber auch die Erklärung hierfür kennen gelernt: nämlich, dass dem Molekül Fluorwasserstoff der Gasdichte zufolge bei niederen Temperaturen nicht die Formel HFl , sondern H_2F_2 zukommt.

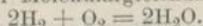
Thermochemisches Verhalten. Dieses entspricht völlig dem chemischen Verhalten. Die Bildungswärme der Wasserstoffverbindungen der Elemente der Sauerstoffgruppe entspricht den Symbolen (vgl. S. 102 u. 122):



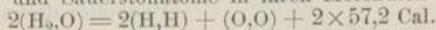
Wir sehen hier eine ähnliche Abstufung, wie bei den Wasserstoffverbindungen der Halogene (s. S. 70). Je mehr das Element die Kennzeichen eines Metalls trägt, desto schwieriger vollzieht sich auch in dieser Gruppe seine Verbindung mit Wasserstoff und desto unbeständiger ist sie. Das Wasser ist eine stark, der Schwefelwasserstoff eine schwach exothermische Verbindung; die Wasserstoffverbindungen von Selen und Tellur werden unter Energieaufnahme gebildet. Dem entsprechend werden aus wässrigem Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur die Elemente abgeschieden (s. S. 121), während bei höherer Temperatur und überschüssigem Sauerstoff sogleich die Dioxyde (SO_2 , SeO_2) gebildet werden. Noch leichter als durch Sauerstoff werden diese Verbindungen durch die Halogene unter Bildung der Halogenwasserstoffe zerlegt (vgl. S. 121). Besonders anschaulich spiegelt sich in den thermochemischen Beziehungen das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die Metalle und ihre Verbindungen (vgl. das Verhalten des Wassers gegen Metalle (S. 100),

was später bei den einzelnen Gruppen der Metalle auseinander-gesetzt werden soll.

Die Bildungswärme einer Verbindung darf jedoch keineswegs als ein Maass der Kraft betrachtet werden, mit der sich die Elemente einander anziehen (vgl. S. 19 u. 71). Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser erfolgt nach der Molekulargleichung:



Bei diesem Vorgange müssen zunächst die Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle in ihre Atome gespalten werden, wozu eine gewisse Wärmemenge verbraucht wird, — so dass die wahre Bindungswärme 2H mit O grösser sein muss als die beobachtete von 57,2 Calorien. Diese giebt nur an, um wie viel grösser die Affinität von Wasserstoff zu Sauerstoff ist, als die Affinität der Wasserstoff- und Sauerstoffatome in ihren Molekülen zu einander:



Bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus seinen Elementen muss zunächst der feste Schwefel vergast werden, wozu die Verdampfungswärme des Schwefels gebraucht wird. Ferner müssen die Schwefelmoleküle (s. S. 118) in die einzelnen Atome gespalten werden, wozu eine Wärmemenge nöthig ist, die sicher grösser ist als die Zersetzungswärme der zweiatomigen Sauerstoffmoleküle. Die Bindungswärme von 2H mit S muss daher weit grösser sein als die beobachtete Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs von 4,5 Calorien. In gleicher Weise ist die Wärmeabsorption bei der Bildung des Selenwasserstoffs durch die grössere Verdampfungs- und Zersetzungswärme der Selenmoleküle zu erklären.

Dass in der That bei der Spaltung der Moleküle Wärme absorbiert wird, ergiebt sich unter anderem daraus, dass bei den Verbrennungsvorgängen in Stickstoffoxydgas (NO) mehr Wärme entwickelt wird, als in Sauerstoffgas (O_2); der Energieinhalt von NO ist grösser als der von O_2 . Alle aus den thermischen Daten abgeleiteten Affinitätsmaasse sind im Grunde genommen keine solchen; erst im letzten Jahrzehnt scheint es möglich geworden zu sein, die Dissociationswärme des Wasserstoffmoleküls, des Kohlenstoffs (s. Kohlenoxyd) und besonders die des Jodmoleküls $\text{J}_2 = \text{J} + \text{J}$ zu bestimmen (Boltzmann, 1884).

Gruppe des Stickstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut. Das Wismut besitzt schon entschieden den Charakter eines Metalls. Mit 3 Atomen Wasserstoff bilden diese Elemente, ausgenommen das Wismut, gasförmige Verbindungen.

1. Stickstoff.

Atom: $\text{N} = 14,01$. Molekül: $\text{N}_2 = 28,02$.

Der Stickstoff (Nitrogenium) findet sich im freien Zustande in der Luft, die aus einem Gemenge von ungefähr $\frac{4}{5}$ Volum Stickstoff und $\frac{1}{5}$ Volum Sauerstoff besteht. Im gebundenen Zustande

kommt er hauptsächlich in Form von Ammoniak- und Salpetersäureverbindungen vor, sowie in vielen organischen dem Thier- und Pflanzenreiche entstammenden Stoffen.

Um den Stickstoff aus der atmosphärischen Luft abzuscheiden, muss man ihr den zweiten Bestandtheil, den Sauerstoff, entziehen. Man erreicht das durch Einwirkung solcher Körper, die Sauerstoff aufzunehmen vermögen, ohne auf den Stickstoff einzuwirken. Am einfachsten geschieht es durch Verbrennen von Phosphor. In einem auf Wasser schwimmenden Porzellanschälchen entzündet man einige Stücke

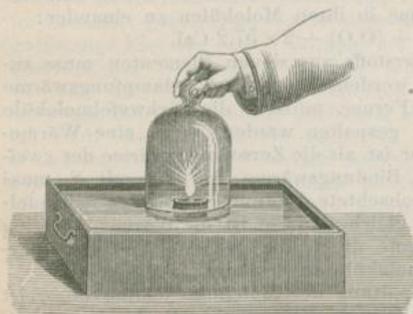
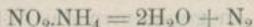


Fig. 71.

Phosphor und stürzt eine Glasglocke darüber (Fig. 71). Nach einiger Zeit, nachdem er der Luft allen Sauerstoff entzogen, hört der Phosphor zu brennen auf; das durch Vereinigung von Phosphor und Sauerstoff entstandene Phosphor-pentoxyd löst sich im Wasser; das rückständige Gas besteht aus fast reinem Stickstoff, dessen Volum gegen $\frac{4}{5}$ der angewandten Luft beträgt.

Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man Luft durch eine glühende, mit Kupferspähen gefüllte Röhre leitet; das Kupfer verbindet sich dann mit dem Sauerstoff und es entweicht reines Stickstoffgas. Auch bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich der Sauerstoff aus der Luft durch Phosphor, Schwefelleber, Pyrogallussäure und andere Sauerstoff aufnehmende Körper entfernen.

Ein sehr bequemes Verfahren zur Darstellung von Stickstoff ist folgendes. Man erhitzt Ammoniumnitrit (salpetrigsaures Ammoniak) in einer kleinen gläsernen Retorte; hierbei zerfällt dieses Salz in Wasser und Stickstoff:

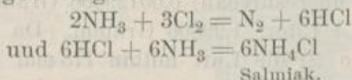


Ammoniumnitrit.

Es ist bequemer, an Stelle des Ammoniumnitrits ein Gemenge der leicht zugänglichen Salze Kaliumnitrit (NO_2K) und Salmiak (NH_4Cl) zu nehmen; durch doppelte Umsetzung geben diese beiden beim Erwärmen Chlorkalium und Ammoniumnitrit ($\text{NO}_2\text{K} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NO}_2\text{NH}_4 + \text{KCl}$), das sich weiter in der angegebenen Weise zersetzt. Um das im Kaliumnitrit gewöhnlich enthaltene freie Alkali zu binden, fügt man etwas Kaliumbichromat hinzu. Am leichtesten lässt sich der Stickstoff durch Kochen von 1 Th. Kaliumnitrit, 1 Th. Salmiak, 1 Th. Kaliumbichromat mit 5 Th.

Wasser darstellen; um den entwickelten Stickstoff von jeder Spur Sauerstoff zu befreien, leitet man ihn über glühendes Kupfer.

Auch durch Einwirkung von Chlor auf wässriges Ammoniak lässt sich Stickstoff darstellen. Das Ammoniak ist eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff. Indem sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Salzsäure verbindet, wird der Stickstoff in Freiheit gesetzt. Die Salzsäure vereinigt sich mit überschüssigem Ammoniak zu Salmiak. Die Reaction wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Man führt die Operation in dem S. 51 abgebildeten Apparate aus. Das im Kolben entwickelte Chlor wird durch eine Woulff'sche Waschflasche geleitet, die Ammoniakwasser enthält; der Stickstoff wird über Wasser aufgefangen.

Bei dieser Operation muss mit der grössten Vorsicht darauf geachtet werden, dass kein überschüssiges Chlor eingeleitet werde, da sonst durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak ein äusserst explosibler Körper (Chlorstickstoff s. S. 148) entsteht, der sich in Oeltröpfchen ausscheidet.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farbloses Gas ohne Geruch und Geschmack. Seine Gasdichte beträgt 14,01 ($H=1$) oder 0,97026 (Luft=1). 1 Liter davon wiegt bei 0° und 760 mm Druck im Meeresniveau unter 45° Breite 1,25461 Gramm. Seine kritische Temperatur liegt bei -146° , der kritische Druck entspricht 35 Atmosphären (s. S. 49). Der flüssige Stickstoff ist farblos, siedet unter 1 Atmosphäre Druck bei -194° , unter 4 mm Druck bei -225° und hat das spec. Gew. 0,885 (bei -194°); er erstarrt bei -214° .

Der Stickstoff ist chemisch sehr indifferent; er verbindet sich direct nur mit einigen wenigen Elementen (z. B. Magnesium) und geht überhaupt nur schwierig in chemische Reactionen ein. Er unterhält weder das Brennen noch das Athmen; eine brennende Kerze verlöscht im Stickstoff, Thiere ersticken darin. Dies beruht aber nicht auf einer activen Wirkung des Stickstoffs, sondern auf der Abwesenheit von Sauerstoff, der zum Brennen und Athmen unentbehrlichen Substanz. Durch seine Anwesenheit in der Luft wird die stark oxydirende Eigenschaft, die der reine Sauerstoff zeigen würde, gemässigt.

Die atmosphärische Luft.

Die Luft, die den Erdball umgebende Gashülle, besteht hauptsächlich aus einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff; ausserdem enthält sie stets in geringer, wechselnder Menge Wasserdampf und Kohlensäuregas, und, als zufällige Bestandtheile, Spuren anderer

Substanzen (vgl. S. 139). Der Druck, den die Luft ausübt, wird durch die Quecksilbersäule gemessen, der sie das Gleichgewicht hält; die Höhe dieser Barometersäule beträgt auf dem Meeresspiegel bei 0° C. durchschnittlich 760 Millimeter. Da 1 Cubikcentimeter Quecksilber 13,596 Gramm wiegt, 76 Cubikcentimeter also 1033,7 Gramm, so bezeichnet diese Zahl den Druck, den die Luft auf 1 Quadratcentimeter der Erdoberfläche ausübt.

1 Cubikcentimeter Luft wiegt (bei 0° C. und 760 Mm. Druck unter 45° Breite im Meeresniveau) 0,00129306 Gramm, 1000 Cubikcentimeter also, oder 1 Liter, 1,29306 Gramm. Da 1 Liter Wasser 1000 Gramm wiegt, so ist die Luft mithin 773 mal leichter als das Wasser. Die Luft ist 14,446 mal schwerer als das Wasserstoffgas. Die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe wurden früher auf Luft = 1 bezogen; auf H = 1 bezogen sind sie daher 14,446 mal grösser. Das specif. Volum der Luft ist 773,3, d. h. 1 g Luft erfüllt bei 0° und 760 mm Druck einen Raum von 773,3 ccm (S. 44). Dewar ist es gelungen, Luft in flüssigem sowohl wie in festem Zustande zu erhalten. Nach ihm siedet flüssige Luft bei -190°. Vergl. S. 49 und Zeitschrift anorg. Chem. 6 (1894), 420.

Aus diesen Daten lässt sich leicht, mit Zuhilfenahme der aus den Molekulargewichten abzuleitenden specifischen Gewichte, das absolute Gewicht bestimmter Volume aller Gase berechnen — eine in der Praxis häufig zu lösende Aufgabe. 1 Liter Luft wiegt 1,29306 Gr., 1 Liter Wasserstoff $0,08955 = \frac{1,29306}{14,446}$ Gr. Um das Gewicht von 1 Liter irgend eines anderen Gases oder Dampfes zu finden, muss man daher sein auf Luft = 1 bezogenes specifisches Gewicht mit 1,29306, oder das auf Wasserstoff = 1 bezogene mit 0,08955 multipliciren.

Geschichtliches. Gleich dem Wasser und Feuer wurde die Luft in früheren Zeiten für einen einfachen Körper, ein Element, gehalten. Im Anfange des 17. Jahrhunderts wurde es bekannt, dass beim Verbrennen und Athmen im geschlossenen Raume ein Theil der Luft verschwindet, und dass der übrig gebliebene Theil nicht mehr zur Unterhaltung der Verbrennung und Athmung geeignet ist; diesen Theil der Luft nannte man verdorbene Luft, jenen Feuerluft. In der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts fanden Scheele in Schweden und Priestley in England, dass durch Mischen von verdorbener Luft (Stickstoff) mit dem aus Quecksilberoxyd durch Erhitzen dargestellten Gase (Sauerstoff) ein Gasgemenge mit allen Eigenschaften der Luft erhalten werden kann. Obgleich man somit beide Bestandtheile der Luft getrennt erhalten und durch Mischung derselben Luft künstlich wieder erzeugt hatte, so herrschten doch damals über die Natur der beiden Bestandtheile, wie auch über das Wesen des Verbrennungs- und Oxydationsprocesses durchaus falsche Ansichten. Man glaubte nämlich, dass Verbrennung und Oxydation Zersetzungsvorgänge wären; dass die brennbaren und oxydirbaren Körper eine besondere Substanz, Phlogiston genannt, in sich schlossen, die beim Verbrennen und bei der Oxydation als Feuer und Wärme entweiche

(Phlogistontheorie von Stahl, 1723). Diese irrthümlichen Ansichten wurden von Lavoisier (im Jahre 1774) durch folgenden berühmten Versuch über die Zusammensetzung der Luft berichtigt. Lavoisier füllte einen Glasballon mit langem, zweimal umgebogenen Halse (Fig. 72) mit einer gewogenen Menge Quecksilber. Das offene Ende o des Halses tauchte in eine Quecksilberwanne RS und war durch eine Glasglocke völlig abgeschlossen. Hierauf wurde der Ballon A bei einer dem Siedepunkt des Quecksilbers nahen Temperatur mehrere Tage erhalten. Hierbei absorbirte das Quecksilber den Sauerstoff der Luft im Ballon A und der Glasglocke P unter Bildung von Quecksilberoxyd. Als nach mehrtägigem Erhitzen keine Volumabnahme der Luft mehr zu bemerken, aller Sauerstoff also absorbirt war, wurde der Versuch unterbrochen, und das rückständige Gasvolum in A und P gemessen. Hierbei ergab sich, dass $\frac{1}{5}$ der vorher vorhandenen Luft verschwunden war, d. h. sich mit dem Quecksilber zu Quecksilberoxyd vereinigt hatte. Indem nun Lavoisier das Quecksilberoxyd stark glühte, erhielt er ein ebenso grosses Volum Sauerstoff, wie das der Luft bei dem Versuche entzogene. Durch Mengen dieses Sauerstoffs mit dem rückständigen Volum Stickstoff wurde das ursprüngliche Volum Luft wieder erhalten. Somit war bewiesen, dass die Luft aus $\frac{4}{5}$ Volum Stickstoffgas und $\frac{1}{5}$ Volum Sauerstoffgas besteht. Die elementare Natur des Stickstoffs wurde von Lavoisier erst im Jahre 1787 festgestellt. Er nannte ihn *Azote* (von ζών, Leben, mit α-privativum), wovon das deutsche Wort Stickstoff eine Uebertragung ist. Von dem Namen Azote ist das in Frankreich für den Stickstoff gebräuchliche chemische Symbol Az entnommen. Den Namen *Nitrogenium* (wovon das Zeichen N) erhielt der Stickstoff durch Chaptal, weil er einen Bestandtheil des Salpeters (Nitrum) ausmacht.

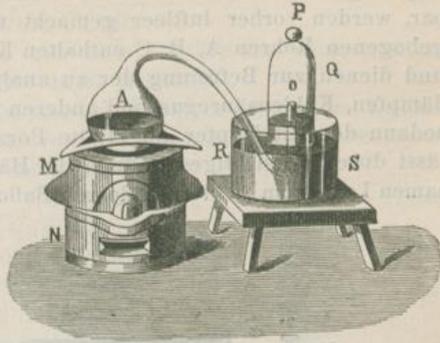


Fig. 72.

Der oben beschriebene Versuch diente Lavoisier noch zu einer weiteren wichtigen Ableitung. Indem er das Gewicht des angewandten Quecksilbers und das des erhaltenen Quecksilberoxydes bestimmte, fand er, dass die Gewichtszunahme genau gleich war dem Gewichte des der Luft entzogenen Sauerstoffs, und dass beim Glühen des Quecksilberoxydes wieder dasselbe Gewicht Sauerstoff ausgeschieden wurde. Hiermit war bewiesen, dass die Oxydation nicht ein Zersetzungs Vorgang, sondern eine Vereinigung zweier Körper ist, wobei der die Oxydation erleidende Körper an Gewicht zunimmt.

Die quantitative Zusammensetzung der Luft wird durch die in ihr enthaltene Sauerstoff- und Stickstoffmenge ausgedrückt, da ihre übrigen Bestandtheile wechselnd und normalerweise von sehr geringer Menge sind.

Die genaue Gewichts-Zusammensetzung der Luft wurde

von Boussingault und Dumas 1841 durch folgenden Versuch festgestellt. Ein grosser, ungefähr 20 Liter fassender Ballon V (Fig. 73) ist mit einem Porzellanrohr *ab* verbunden, das mit metallischem Kupfer gefüllt wird. Ballon und Röhre, durch Hähne verschliessbar, werden vorher luftleer gemacht und getrennt gewogen. Die gebogenen Röhren A, B, C enthalten Kalihydrat und Schwefelsäure und dienen zur Befreiung der zu analysirenden Luft von Wasserdämpfen, Kohlensäuregas und anderen Beimengungen. Man erhitzt sodann das mit Kupfer angefüllte Porzellanrohr zur Rothglut und lässt durch vorsichtiges Oeffnen der Hähne *u*, *r* und *r'* einen langsamen Luftstrom in den luftleeren Ballon V eintreten. In der Röhre

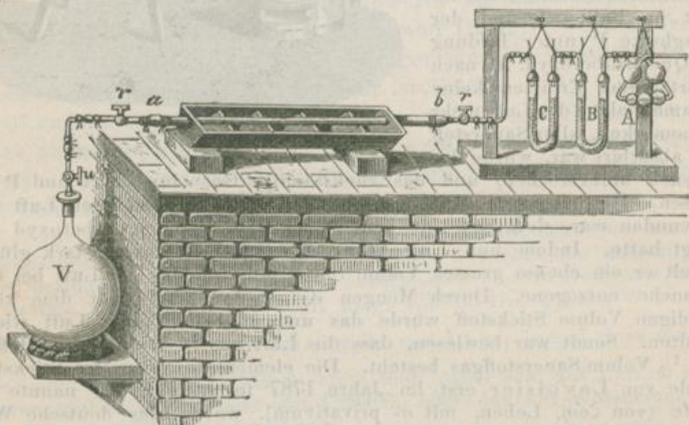


Fig. 73.

ab giebt die gereinigte Luft allen Sauerstoff an das glühende Kupfer ab, welches sich damit zu Kupferoxyd verbindet, so dass in den Ballon V nur reiner Stickstoff eintritt. Man schliesst dann die Hähne und wägt wieder Ballon und Porzellanrohr. Die Gewichtszunahme des Rohres *ab* ergiebt die in der Luft enthaltene Sauerstoffmenge, die Gewichtszunahme des Ballons V — die Stickstoffmenge. Auf diese Weise fanden Dumas und Boussingault, dass in 100 Gewichtstheilen Luft enthalten sind:

23,005 Gew.-Th.	Sauerstoff
76,995 "	Stickstoff

100,000 Gew.-Th. Luft.

Da das spezifische Gewicht des Stickstoffs (14,01) und das des Sauerstoffs (15,96) bekannt ist, so lässt sich aus der Gewichtszusam-

mensetzung leicht die Volumzusammensetzung der Luft berechnen. Dumas und Boussingault fanden so

20,77	Volum Sauerstoff
79,23	" Stickstoff

100,00 Volum Luft.

Ferner berechnet sich aus diesen Zahlen das spec. Gewicht der Luft zu 14,446 (H = 1, O = 15,96, N = 14,01).

Direct lässt sich die Zusammensetzung der Luft dem Volum nach mittelst eines Absorptometers bestimmen. Man bezeichnet mit diesem Namen eine an einem Ende zugeschmolzene, getheilte Glasröhre. Man füllt diese Röhre mit Quecksilber und lässt Luft in sie treten, deren Volum man an den Theilungen abliest. Alsdann führt man in die Röhre durch das Quecksilber eine an einem Platindrahte befestigte Phosphorkugel ein (Fig. 74) oder eine Coaxskugel, die mit alkalischer Pyrogallussäurelösung getränkt ist. Der Sauerstoff der Luft wird durch den Phosphor oder die Pyrogallussäurelösung absorbiert, und es hinterbleibt nur Stickstoff, dessen Volum an den Theilungen abgelesen wird.



Fig. 74.

Eine grössere Genauigkeit gestattet das eudiometrische Verfahren, wonach man ein gemessenes Volum Luft mit einem ebenfalls gemessenen Volum Wasserstoff mischt und zum Verpuffen bringt. Hierbei vereinigt sich der Sauerstoff der Luft mit einem Theile des Wasserstoffs zu Wasser, wodurch das Volum des Gasgemenges vermindert wird. Aus der Abnahme des Volums lässt sich leicht der Sauerstoffgehalt der Luft berechnen. Nehmen wir an, wir hätten 100 Vol. Luft und 50 Vol. Wasserstoff angewandt und das Volum des zurückbleibenden Gases, unter Berücksichtigung aller Correctionen (s. S. 136), gleich 87,15 gefunden. Es sind dann von den angewandten 150 Volumen des Gasgemenges 62,85 Volume unter Wasserbildung verschwunden. Da nun Wasser durch Vereinigung von 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserstoff entsteht, so sind in den zur Analyse angewandten 100 Volumen Luft $\frac{62,85}{3} = 20,95$ Volume Sauerstoff enthalten. Demnach besteht die Luft (nach den Bestimmungen von Regnault und Bunsen) aus

20,95 Volum Sauerstoff

79,05 „ Stickstoff

100,00 Volum Luft.

Der Eudiometer (von *eúdia*, heiteres Wetter, und *μείτρον*, Maass, — da man früher an einen Zusammenhang zwischen der Menge des Sauerstoffs in der Luft und dem Wetter glaubte) ist ein Absorptiometer, in dessen geschlossenes Ende zwei Platindrähte eingeschmolzen sind, zwischen denen der die Verpuffung hervorrufoende elektrische Funke überspringt (Fig. 75)*).

Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass die Zusammensetzung der Luft überall auf der Erdoberfläche die gleiche ist. Besonders nach den sehr ausgedehnten Versuchen von Kreuzler, Hempel und Morley muss man annehmen, der Sauerstoffgehalt der Luft betrage beständig 20,9–21 Volumprocente.

Das Messen der Gase. Das Volum der Gase hängt von dem Drucke, der Temperatur und der in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit ab. Das Volum der trockenen Gase bei 760 mm Barometerdruck und 0° C. wird als Normalvolum angenommen. Hat man ein Gas unter anderen Bedingungen gemessen, so muss man es auf das Normalvolum reduciren. Nach dem Gesetze von Boyle und Mariotte sind die Volume der Gase umgekehrt proportional dem Druck (s. S. 81); es ist daher, wenn das Volum des Gases bei dem Drucke p (mm Quecksilber) gleich V gefunden ist, sein Volum bei 760 mm gleich $\frac{V \cdot p}{760}$.

Nach dem Gesetze von Gay-Lussac dehnen sich alle Gase proportional der Temperatur aus. Ihr Ausdehnungscoefficient beträgt $\frac{1}{273} = 0,003665$; d. h. bei Erhöhung der Temperatur nimmt das Volum für jeden Grad Celsius um $\frac{1}{273}$ zu. Wenn also das Volum bei 0° gleich 1 war, so ist es bei 1° 1,003665 u. s. w. Bezeichnet man das bei t° beobachtete Volumen eines Gases mit V_t , mit V_0 sein Volumen bei 0°, so findet nachstehende Beziehung statt:

Fig. 75.

$$V_0 = \frac{V_t}{1 + 0,003665 \cdot t}$$

Es ist nämlich $V_0 = V_t - V_0 \cdot 0,003665 \cdot t$; mithin $V_0 + V_0 \cdot 0,003665 \cdot t = V_t$ oder $V_0 (1 + 0,003665 \cdot t) = V_t$.

*) Zum näheren Studium der gasanalytischen Methoden dienen die Werke von Rob. Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl. 1877; von Walther Hempel, Gasanalytische Methoden, 2. Aufl. 1890 und von Clem. Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 2. Aufl. 1892.

Unter Berücksichtigung des Druckes gelangt man zur Gleichung:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot p}{760(1 + 0,003665 \cdot t)}$$

Ferner wird das Gasvolumen durch die Feuchtigkeit vergrössert, da die Spannkraft der Wasserdämpfe dem Atmosphärendrucke entgegenwirkt. Die Feuchtigkeit kann man in der Weise beseitigen, dass man in das Gas eine mit Schwefelsäure getränkte Coaskugel einführt, welche das Gas austrocknet. Geeigneter ist es jedoch, die Correction des Gasvolumens in folgender Art auszuführen. Man bringt in das zu messende Gas etwas Wasser, um es vollständig mit Wasserdämpfen zu sättigen: hierauf misst man das Gas und berechnet sein Normalvolum nach der oben gegebenen Formel, nachdem man von dem beobachteten Drucke p die Anzahl Millimeter abgezogen hat, welche der Spannkraft des Wasserdampfes bei der gegebenen Temperatur entspricht (S. 99). Bezeichnet man die Tension des Wasserdampfes bei t^0 mit s (mm Quecksilber), so gelangt man also schliesslich zu der Gleichung:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot (p-s)}{760(1 + 0,003665 \cdot t)}$$

Die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac finden Ausdruck in der Gleichung:

$$pv = RT,$$

worin v das Volumen bedeutet, das von dem Molekulargewichte in Grammen [z. B. 2 g Wasserstoff (H_2), 18 g Wasser (H_2O), 32 g Sauerstoff (O_2)] bei dem Drucke p eingenommen wird. T ist die absolute, von -273^0 an gezählte Temperatur, R eine Constante, die nicht von der chemischen Zusammensetzung des Gases, sondern nur von den gewählten Maasseinheiten abhängt. Bei zunehmender Dichtigkeit des Gases wird die Anziehung zwischen den Molekülen des Gases immer stärker und vermindert den nach aussen wirkenden Druck, und zwar ist diese Verringerung dem Quadrate des Volumens der Gasmasse umgekehrt proportional. Der beobachtete Druck vermindert sich gegenüber dem von dem Gesetze verlangten um

die Grösse $\frac{a}{v^2}$, wobei a eine Constante bedeutet, die der Molekularattraction (Kohäsion) des Gases entspricht. Andererseits ist der Raum, der bei grosser Dichte für die Bewegungen der Gasmoleküle übrig bleibt, kleiner als das beobachtete Volum, da hiervon dasjenige abgezogen werden muss, was die Moleküle selbst erfüllen. Der beobachtete Druck muss also vergrössert, das beobachtete Volum verkleinert in Rechnung gezogen werden. Wir gelangen derart zu der bereits Seite 50 erwähnten van der Waals'schen Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \quad \text{oder} \\ \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = (1+a)(1-b) \frac{T}{273}^*),$$

die nicht nur für den gasförmigen, sondern auch für den flüssigen Aggregatzustand Giltigkeit hat. Aus ihr lassen sich die kritischen Daten eines Gases berechnen (vgl. S. 47).

*) Da für $p = 1$ und $v = 1$ sich $R = \frac{(1+a)(1-b)}{273}$ ergibt.

Aus der grossen Constanz ihrer Zusammensetzung glaubte man früher schliessen zu können, dass die Luft eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff sei. Diese Annahme wird jedoch durch folgende Umstände widerlegt. Alle chemischen Verbindungen enthalten ihre Bestandtheile in atomistischen Mengen, was bei der Luft nicht stattfindet. Bei der Mischung von Stickstoff und Sauerstoff zu Luft findet ferner weder Entwicklung noch Absorption von Wärme statt, was sonst bei chemischen Verbindungen stets wahrgenommen wird. Ferner hat die von Wasser und anderen Lösungsmitteln absorbirte Luft eine andere Zusammensetzung als die atmosphärische; es beruht dies auf der ungleichen Löslichkeit des Stickstoffs und Sauerstoffs in Wasser. Die durch Erwärmen aus dem Wasser ausgeschiedene Luft besteht aus 34,9 Volumen Sauerstoff und 65,1 Volumen Stickstoff (nach Bunsen). Somit ist die Luft nicht eine chemische Verbindung, sondern ein mechanisches Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff.

Die grosse Constanz der Zusammensetzung der Luft beruht auf der gegenseitigen Diffusion der Gase. Da nämlich die Gasmoleküle eine geradlinig fortschreitende Bewegung besitzen, so verbreiten sie sich unbegrenzt im Raume und vermischen sich gleichmässig mit einander. *Die Schnelligkeit der Verbreitung der Gase ist (angenähert) umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus ihren Dichten* — das Gesetz der Diffusion der Gase. Die Dichte des Wasserstoffs ist = 1, die Dichte des Sauerstoffs = 16; daher verbreitet sich der Wasserstoff 4 mal rascher als der Sauerstoff. Die ungleiche Diffusion lässt sich am leichtesten wahrnehmen, wenn man die Gase durch sehr enge Oeffnungen oder durch poröse Scheidewände durchgehen lässt. Sehr anschaulich stellt sie sich in folgendem Versuche dar. In das offene Ende eines unglasirten thönernen Cylinders (wie solche zu galvanischen Elementen angewandt werden) kittet man eine etwa 1 Meter lange Glasröhre ein und taucht deren unteres, offenes Ende in eine Schale mit Wasser; der Cylinder und die Röhre sind alsdann mit Luft gefüllt. Man stürzt nun über den porösen Cylinder ein mit Wasserstoff gefülltes weites Gefäss. Der Wasserstoff dringt dann fast 4 mal schneller in den Cylinder, als die Luft aus ihm entweicht; er verdrängt daher aus dem Cylinder und der Röhre die Luft, die durch das Wasser in Blasen aufsteigt. Nachdem die Gasausscheidung aufgehört, sind Röhre und Cylinder mit fast reinem Wasserstoff gefüllt. Entfernt man nun das Gefäss mit Wasserstoff, so entweicht der Wasserstoff schneller in die äussere Luft, als die Luft in den Cylinder eindringen kann; der innere Druck wird daher schwächer als der äussere, und das Wasser steigt in der gläsernen Röhre empor.

Ausser dem Stickstoff und Sauerstoff als Hauptbestandtheilen enthält die Luft noch stets in geringen Mengen Wasserdämpfe und Kohlensäuregas (CO_2). Die Anwesenheit von Wasserdämpfen kann man leicht daran erkennen, dass kalte Körper in feuchter Luft mit Thau beschlagen. Die Menge des in der Luft vorhandenen Wassers hängt von der Temperatur ab und entspricht der Dampftension des Wassers (vgl. S. 99). 1 Cubikmeter völlig mit Wasserdämpfen ge-

sättigter Luft enthält bei 25° C. 22,5 Gramm Wasser; bei der Abkühlung auf 0° scheiden sich hiervon 17,1 Gramm als Regen aus. Gewöhnlich enthält die Luft nur 50–70% der zur völligen Sättigung nöthigen Dampfmenge. Der Wassergehalt der Luft wird entweder nach physikalischen Methoden (Hygrometer) oder direct durch Wägung bestimmt. Man leitet zu dem Zwecke eine gemessene Menge Luft durch eine mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure gefüllte Röhre und bestimmt deren Gewichtszunahme.

Der Kohlensäuregehalt der Luft wird daran erkannt, dass eine klare Lösung von Baryum- oder Calciumoxydhydrat beim Durchleiten von Luft getrübt wird. Man bestimmt ihn durch die Gewichtszunahme einer Röhre mit Kalihydrat oder Natronkalk, durch die man die vorher getrocknete Luft leitet. 10000 Theile der atmosphärischen Luft enthalten gewöhnlich 2,9–3,0 Th. Kohlensäuregas.

Ausser den eben besprochenen vier Gasen enthält die Luft gewöhnlich, obgleich in äusserst geringer Menge, Ozon, Wasserstoff-superoxyd (vgl. S. 93 u. 115) und Ammoniumsalze (Ammoniumnitrit). Endlich sind in der Luft, namentlich in ihren unteren Schichten, die mikroskopischen Keime niederer Organismen enthalten, welche die Vorgänge der Fäulniss und Gährung organischer Stoffe hervorrufen.

Einen neuen Bestandtheil der Luft haben, wie erst während der Correctur dieses Bogens genauer mitgetheilt wird [vergl. Journ. f. pract. Chem. 51 (1895), 214] Lord Rayleigh und W. Ramsay aufgefunden: das **Argon**, ein Gas, das chemisch noch viel indifferentere als Stickstoff ist (daher der Name, von *ἀργον*, ohne Wirkung). Der aus der Luft abgetrennte Stickstoff (vgl. S. 130) enthält 0,8–0,9 Procent Argon, während der durch chemische Umsetzungen erhaltene völlig frei davon ist. Um Argon aus dem „atmosphärischen“ Stickstoff abzuscheiden, giebt es zwei Wege. 1) Man leitet die von Sauerstoff, Wasser und anderen Beimengungen befreite Luft über glühende Magnesiumspähne. Von diesen wird Stickstoff unter Bildung von Stickstoffmagnesium aufgenommen: $N_2 + Mg_3 = Mg_3N_2$ (vgl. S. 131), während das Argon unverändert bleibt. 2) Das Gemenge von Stickstoff und Argon wird mit reinem Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali der Einwirkung von Inductionsfunken unterworfen. Hierdurch bildet sich aus Stickstoff, Sauerstoff und Alkali salpetrigsaures Alkali; aus dem rückbleibenden Gemenge von Argon und Sauerstoff kann dieser in früher angegebener Weise (S. 130) oder durch glühendes Kupfer entfernt werden. Dem Argon ist von seinen Entdeckern das Zeichen A gegeben worden; ob es ein elementarer oder ein zusammengesetzter Stoff, ist noch nicht entschieden. Seine Dichte, auf Wasserstoff als Einheit bezogen, ist 19,7 bis 20; aus diesem Grunde ist der aus Luft abgetrennte Stickstoff auch specifisch schwerer als der chemisch dargestellte, was zur Entdeckung des Argons führte. Argon erstarrt bei sehr niederer Temperatur zu einer eisähnlichen Masse, die bei $-189,5^{\circ}$ schmilzt. Siedepunkt: -185° ; kritische Temperatur: -121° ; kritischer Druck: 50,6 Atm. Die Löslichkeit von Argon in Wasser ist annähernd $2\frac{1}{2}$ mal so gross wie die des Stickstoffs: 100 Vol. Wasser lösen bei 12° ungefähr 4 Vol. Argon. Durch sein Spectrum unterscheidet sich Argon bestimmt von Stickstoff und anderen Körpern. Mit

keinem anderen Elemente hat sich bis jetzt dieser merkwürdige neue Stoff vereinigen lassen, dessen Entdeckung in eindringlicher Weise lehrt, dass auch die alltäglichen Stoffe, deren Untersuchung abgethan scheint, noch unbekannte räthselhafte Körper enthalten können.

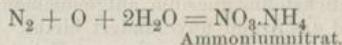
Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Die wichtigste und am längsten bekannte Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff ist das Ammoniak NH_3 . Ihm sind seit 1889 durch die Entdeckungen von Th. Curtius vier andere Verbindungen zur Seite getreten, die ebenfalls nur aus Stickstoff und Wasserstoff bestehen: das Hydrazin N_2H_4 und die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H ; ferner das stickstoffwasserstoffsäure Ammoniak N_4H_4 ($= \text{NH}_3 + \text{N}_3\text{H}$) und stickstoffwasserstoffsäure Hydrazin N_5H_5 ($= \text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_3\text{H}$). Im Anschluss an das Ammoniak soll auch das ihm vielfach ähnliche Oxyammoniak oder Hydroxylamin NH_2OH besprochen werden.

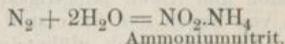
1. Ammoniak.

Molekül: $\text{NH}_3 = 17,01$. Gasdichte = 8,5.

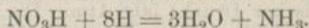
Das Ammoniak kommt in Verbindung mit einigen Säuren in der Luft, in den natürlichen Wässern und im Erdboden vor, jedoch immer nur in geringer Menge. Es wurde zuerst von Priestley genauer untersucht und als alkalische Luft bezeichnet; seine Zusammensetzung erkannte 1785 Berthollet. Die Bildung von Ammoniak durch directe Vereinigung von Stickstoff mit Wasserstoff findet unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung statt; seine Verbindungen aber entstehen häufig unter verschiedenartigen Bedingungen. So entsteht bei der Einwirkung elektrischer Funken auf feuchte Luft Ammoniumnitrat:



Beim Verdunsten von Wasser an der Luft entstehen kleine Mengen Ammoniumnitrit:



Dasselbe Salz entsteht auch bei jeder Verbrennung an der Luft, beim Rosten des Eisens, bei der Elektrolyse des Wassers. Die weissen Dämpfe, die feuchter Phosphor an der Luft ausstösst, bestehen ebenfalls aus Ammoniumnitrit. Ferner bilden sich Ammoniumsalze beim Auflösen mancher Metalle in Salpetersäure, in Folge einer Reduction der Säure durch den nascirenden Wasserstoff:

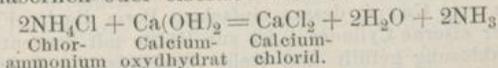


Von besonderem Interesse ist die folgende Bildung von Ammoniak. Das Metall Magnesium vereinigt sich in der Glühhitze

direct mit Stickstoff zu Stickstoffmagnesium Mg_3N_2 , und dieses zersetzt sich mit Wasser sehr lebhaft unter Entwicklung von Ammoniak: $Mg_3N_2 + 3H_2O = 3MgO + 2NH_3$ (S. 139).

Eine ergiebige Quelle für Ammoniaksalze ist die Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und deren trockene Destillation. So wurde früher, bis zum vorigen Jahrhundert, die Hauptmenge des technisch wichtigsten Ammoniaksalzes, des Salmiaks, aus Kameelmist oder aus gefaultem Urin gewonnen. Sein ursprünglicher Name, sal armoniacum — armenisches Salz — wurde später mit der Bezeichnung für aegyptisches Steinsalz, sal ammoniacum, vertauscht. Gegenwärtig wird das Ammoniak fast ausschliesslich als Nebenproduct bei der Leuchtgasbereitung durch trockene Destillation der Steinkohlen gewonnen, indem man das mit dem Leuchtgase sich entwickelnde Ammoniak an Schwefelsäure oder Salzsäure bindet.

Zur Darstellung von Ammoniak erhitzt man ein Gemenge von Salmiak (Chlorammonium) und gelöschtem Kalk (Calciumoxydhydrat) in einem gläsernen oder eisernen Kolben:



Das entwickelte Ammoniakgas fängt man über Quecksilber auf, da es in Wasser sehr leicht löslich ist (s. S. 60, Fig. 54). Um das Gas völlig zu trocknen, leitet man es zuerst durch ein Gefäss, das mit Aetzkalk (CaO) gefüllt ist; Chlorcalcium ist zum Trocknen nicht verwendbar, da es mit Ammoniak eine Verbindung eingeht. In Folge seiner Leichtigkeit lässt sich das Ammoniak, ähnlich wie der Wasserstoff, auch durch Verdrängung der Luft in einem umgekehrten Gefässe aufsammeln.

Physikalische Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechendem, eigenthümlichem Geruch. Seine Dichte beträgt 8,5 (H = 1) oder 0,589 (Luft = 1). Unter dem Druck von 6,5 Atmosphären (bei 10° C.), oder durch Abkühlung auf -40° C. bei gew. Druck, verdichtet es sich zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,623 bei 0°, die bei -33,5° siedet. Auf ca. -85° abgekühlt, erstarrt das Ammoniak und schmilzt dann wieder bei -75°. Es wird neuerdings wasserfrei und verflüssigt in den Handel gebracht.

Die Verdichtung des Ammoniakgases lässt sich ähnlich wie die des Chlors ausführen. Man nimmt Chlorsilber-Ammoniak ($AgCl \cdot 2NH_3$, erhalten durch Ueberleiten von Ammoniakgas über Chlorsilber) und schmilzt es in ein knieförmig gebogenes Glasrohr ein (Fig. 53, S. 53). Hierauf erwärmt man den die Verbindung enthaltenden Schenkel in einem Wasserbade, während der andere Schenkel gekühlt wird. Die Verbindung zersetzt sich in Chlorsilber und Ammoniak; das Ammoniak verdichtet sich im gekühlten Schenkel (Faraday).

In Wasser ist das Ammoniakgas unter starker Wärmeentwicklung äusserst leicht löslich. 1 Gewichtstheil Wasser absorbiert bei 0° und 760 Millimeter Druck 1148 Volume (= 0,875 Gewichtstheile), bei 20° 681,8 Volume (0,526 Gew.-Theile) Ammoniak. Bringt man eine lange, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, die mit Ammoniak gefüllt ist, mit dem offenen Ende in Wasser, so stürzt das Wasser in die Röhre wie in einen leeren Raum. Eis schmilzt sehr rasch in Ammoniak. Die wässrige Lösung heisst im gewöhnlichen Leben *Salmiakgeist* — *Liquor ammonii caustici*. Das spec. Gewicht der Lösung ist um so kleiner, je grösser der Ammoniakgehalt. Bei 16° und 760 mm Druck nehmen 100 Volumtheile Wasser 60 Gewichtstheile Ammoniak auf; bei 15° beträgt das spec. Gew. einer 34,95 proc. Lösung 0,882; im Liter davon sind 308,3 Gramm Ammoniak enthalten. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung entweicht alles Ammoniak.

Das flüssige Ammoniak verbraucht, wenn es verdampft, sehr viel Wärme und dient daher zur künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis im Apparate von Carré, dessen einfachste Form die in Fig. 76 abgebildete ist. Der eiserne Cylinder A ist zur Hälfte mit concentrirter wässriger Ammoniaklösung gefüllt und steht mittelst der Röhre b in Verbindung mit dem conischen Gefäss F, in dessen Mitte sich der leere cylindrische Raum E befindet. A und F sind luftdicht verschlossen. Man erhitzt nun den Cylinder A auf einem Kohlenfeuer, bis das in ihm befindliche Thermometer a 130° C. zeigt, während das Gefäss F mit kaltem Wasser gekühlt wird. Hierbei wird das Ammoniakgas aus der wässrigen Lösung in A ausgetrieben, geht durch die Röhre b, in welcher das meiste Wasser zurückfliesst, und verdichtet sich im Raume B der Vorlage F zu einer Flüssigkeit. Hierauf entfernt man den Cylinder A vom Feuer, kühlt ihn mit Wasser, stellt das aus dünnem Blech gefertigte, mit Wasser gefüllte Gefäss D in den Hohlraum E und um-

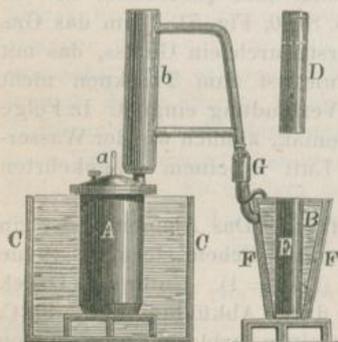


Fig. 76.

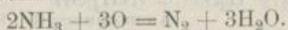
giebt die ganze Vorlage F mit einem schlechten Wärmeleiter, wie z. B. Filz. Das in B enthaltene flüssige Ammoniak verdampft alsdann und wird vom Wasser in A wieder verschluckt. Bei der Verdampfung wird eine grosse Wärmemenge gebunden, die der Vorlage F und deren Umgebung entzogen wird: das Wasser in D gefriert.

Diese Methode von Carré zur künstlichen Eis-erzeugung hat in der Technik grosse Anwendung erlangt; in letzter Zeit wird sie immer mehr durch das Verfahren von Windhausen verdrängt, das auf der Entspannung verdichteter Luft beruht. Vergl. auch S. 49.

Chemische Eigenschaften. Durch Glühhitze und andauernde Einwirkung elektrischer Funken wird das Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Leitet man trockenes Ammoniakgas über erhitztes Kalium, so verbindet sich der Stickstoff mit diesem Metall, und es entweicht Wasserstoff:



Auch Magnesium verbindet sich, wenn es im Ammoniakstrome erhitzt wird, unter Feuererscheinung mit dem Stickstoff des Ammoniaks: $3\text{Mg} + 2\text{NH}_3 = \text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2$. An der Luft vermag das Ammoniak nicht zu brennen; es brennt aber im Sauerstoff mit gelblicher Flamme:

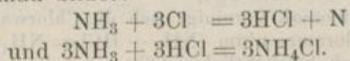


Zugleich bilden sich hierbei Ammoniumnitrit und Stickstoffdioxyd. Ein Gemenge von Ammoniak und Sauerstoff verbrennt angezündet mit Explosion.

Um die Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff zu zeigen, verfährt man folgendermaassen. Man führt eine Glasröhre, wodurch Ammoniakgas strömt, in ein mit Sauerstoff gefülltes Gefäss und nähert dessen Oeffnung im Augenblicke der Einführung der Glasröhre einer Flamme. In Berührung mit dem Sauerstoff entzündet sich das Ammoniakgas an der Flamme und fährt dann im Sauerstoff zu brennen fort.

Sehr bequem lässt sich nach Kraut die Verbrennung des Ammoniaks auch durch folgenden Versuch zeigen. Man bringt in ein Becherglas etwas concentrirte Ammoniaklösung, erhitzt sie auf einer Lampe bis zur reichlichen Entwicklung von Ammoniakdämpfen und leitet durch eine in die Flüssigkeit tauchende Glasröhre Sauerstoffgas. Nähert man nun dem Gasgemenge im Becherglase eine Flamme, so entflammt es mit schwacher Verpuffung. Die Entflammung lässt sich auch ohne Flamme hervorrufen, wenn man in das Gasgemenge eine glühende Platinspirale senkt; es finden dann wiederholt kleine Explosionen statt. Zugleich füllt sich das Becherglas anfangs mit weissen Dämpfen von Ammoniumnitrit ($\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_3$); später, wenn der Sauerstoff vorherrscht, treten rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd (NO_2) und salpetriger Säure (N_2O_3) auf.

Leitet man Chlorgas in ein Gefäss mit Ammoniak, so entzündet es sich sofort und fährt im Ammoniak zu brennen fort, unter Bildung weisser Dämpfe von Salmiak (NH_4Cl). Das Chlor verbindet sich nämlich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks, unter Ausscheidung von Stickstoff, zu Chlorwasserstoff, der mit dem überschüssigen Ammoniak Salmiak bildet:

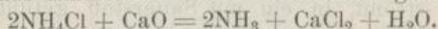


In gleicher Weise wirkt Chlor auch auf wässriges Ammoniak (s. S. 131)

Das Ammoniak besitzt im gasförmigen Zustande, wie auch in Lösung, stark basische Eigenschaften; es färbt rothes Lackmuspapier blau, sättigt die Säuren und bildet mit ihnen salzartige Verbindungen, die den Salzen der Alkalimetalle Kalium und Natrium sehr ähnlich sind — wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

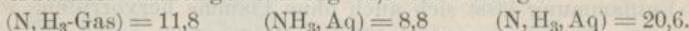


In diesen Ammoniakverbindungen spielt die Gruppe NH_4 die Rolle des Metalles Kalium oder Natrium. Man nennt daher die Gruppe NH_4 Ammonium und ihre Verbindungen Ammoniumsalze. Durch Einwirkung starker Basen wird aus den Ammoniumverbindungen das Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt:



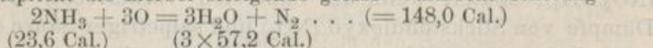
Der metallische Charakter der Ammoniumgruppe wird durch das Bestehen eines Ammoniumamalgams und durch ihr ganzes Verhalten in Verbindungen bestätigt. Wir werden daher die Ammoniumverbindungen bei den Metallen betrachten.

Thermochemisches Verhalten. Die Bildungswärme des Ammoniaks aus Wasserstoff und Stickstoff beträgt 11,8 Calorien. Bei der Lösung des Ammoniakgases in viel Wasser werden 8,8 Cal. frei, so dass die Bildungswärme des Ammoniaks aus den Elementen in verdünnter wässriger Lösung 20,6 Cal. beträgt:

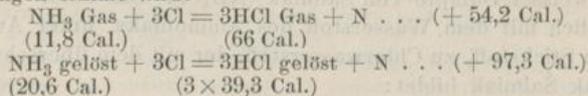


Die beträchtliche Lösungswärme des gasförmigen Ammoniaks giebt eine Erklärung dafür, dass festes Eis rasch darin schmilzt (S. 141).

Der Explodirbarkeit eines Gemenges von Ammoniak mit Sauerstoff (S. 143) entspricht die hierbei erfolgende grosse Wärmeentwicklung:



Ebenso ist auch die Einwirkung des Chlors auf gasförmiges oder wässriges Ammoniak eine sehr lebhaft, was thermochemisch durch folgende Gleichungen erklärt wird:



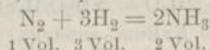
Bei Ueberschuss an Ammoniak vereinigt sich die Chlorwasserstoffsäure mit dem Ammoniak zu Chlorammonium ($\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$), wodurch die Wärmeentwicklung noch beträchtlich erhöht wird.

Quantitative Zusammensetzung des Ammoniaks. Atomgewicht des Stickstoffs. Die quantitative Analyse des Ammoniaks ergibt, dass es aus 1 Theil Wasserstoff und 4,67 Theilen Stickstoff besteht; wir schliessen daraus, dass das Atomgewicht des Stickstoffs ein Vielfaches von 4,67 ist (vgl. S. 107):

H = 1	2H = 2	3H = 3
N = 4,67	N = 9,34	N = 14,01
NH = 5,67	NH ₂ = 11,34	NH ₃ = 17,01.

Da die Gasdichte des Ammoniaks 8,505 (H = 1) beträgt, so ist sein Molekulargewicht 17,01. In 17,01 Theilen Ammoniak sind 3 Th., also 3 Atome Wasserstoff enthalten. Dass die damit verbundenen 14,01 Th. Stickstoff einem Atom Stickstoff entsprechen, folgt daraus, dass im Molekulargewicht keiner Stickstoffverbindung weniger als 14,01 Th. Stickstoff gefunden worden sind. Die Gasdichte des Stickstoffs beträgt 14,01, sein Molekulargewicht also 28,02 (S. 85); demnach besteht das Molekül Stickstoff aus 2 Atomen (N₂). Das Gleiche ergibt sich auch, wie wir sogleich sehen werden, aus den Verhältnissen bei der Zersetzung von Ammoniak (vgl. S. 82).

Aus den Molekularformeln NH₃ und N₂ folgt ferner, dass 1 Volum Stickstoff und 3 Volume Wasserstoff 2 Vol. Ammoniakgas bilden, oder dass 2 Vol. Ammoniak in 3 Volume Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff zerfallen, entsprechend der Molekulargleichung:

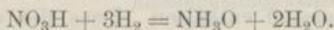


Diese Schlüsse werden durch folgende Versuche bestätigt.

1) Man zerlegt eine wässrige Ammoniaklösung, die zur Erhöhung ihrer Leitfähigkeit mit etwas Chlornatrium (Kochsalz) versetzt ist, in dem Hofmann'schen Apparate (S. 84) durch den galvanischen Strom. Hierbei scheidet sich am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Stickstoff aus; das Volum des Wasserstoffs beträgt das Dreifache von dem des Stickstoffs.

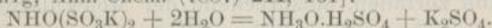
2) Man lässt durch trockenes Ammoniakgas, das in einem Eudiometer oder in dem Fig. 68 (S. 109) abgebildeten Apparate eingeschlossen ist, Inductionsfunken schlagen. Das Ammoniak zersetzt sich hierbei in Stickstoff und Wasserstoff, deren Gesamtvolum doppelt so gross ist, wie das des angewandten Ammoniaks. Dass in dem Gasmengenge auf 1 Volum Stickstoff 3 Volume Wasserstoff enthalten sind, lässt sich leicht nach der eudiometrischen Methode feststellen, indem man den Wasserstoff mit Sauerstoff verbrennt (S. 135).

2. **Hydroxylamin (Oxyammoniak)** $\text{NH}_3\text{O} = \text{NH}_2\text{OH}$. Diese Verbindung wurde 1865 von Lossen durch Reduction von Salpetersäure-aethylester (vgl. das Lehrbuch der organischen Chemie von Richter-Anschütz, 7. Aufl., 1894) mittelst Zinn und Salzsäure in Form von Salzen und in wässriger Lösung erhalten; wasserfrei, in festem Zustande, hat sie erst 1891 Lobry de Bruyn dargestellt. Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Zinn auf verdünnte Salpetersäure, sowie auch von Zinn und Salzsäure auf alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Bei allen diesen Reactionen ist es der aus dem Zinn und der Säure entwickelte Wasserstoff, der im Entstehungszustande die Stickstoffsauerstoffverbindung reducirt:

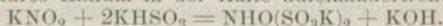


Zur Darstellung von Hydroxylamin behandelt man Salpetersäure-aethyläther (120 g) mit granulirtem Zinn (400 g) und Salzsäure (800 bis 1000 ccm vom spec. Gew. 1,19, versetzt mit dem dreifachen Volum Wasser) bis zur Lösung. Aus der auf das Doppelte verdünnten Lösung wird durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird eingedampft und aus dem Rückstande durch heissen Alkohol salzsaures Hydroxylamin $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ ausgezogen.

Am leichtesten gewinnt man das salzsaure Hydroxylamin aus Knallquecksilber durch Einwirkung von Salzsäure (s. organische Chemie). — Zur technischen Darstellung von Hydroxylaminsulfat wird hydroxylamin-disulfosaures Kalium mit Wasser auf $100-130^\circ$ erhitzt, wobei es in schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Hydroxylamin gespalten wird [vergl. Raschig, Ann. Chem. (1887) **241**, 161]:



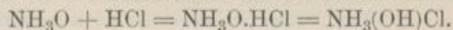
Das hydroxylamin-disulfosaure Kalium entsteht, wenn salpetrinsaures und saures schwefligsaures Kalium in der Kälte aufeinandertreffen:



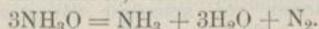
Um festes Hydroxylamin zu gewinnen, zersetzt man sein salzsaures Salz in methylalkoholischer Lösung durch eine entsprechende Menge von Natriummethylat; man filtrirt von dem Chlornatrium, das sich ausscheidet, ab und destillirt die Lösung unter stark vermindertem Druck [Brühl, Berl. Ber. **26** (1893) III, 2508; vgl. auch Lobry de Bruyn, ebenda **27** (1894), I, 967].

Das Hydroxylamin krystallisirt in farb- und geruchlosen Nadeln; es schmilzt bei 33° und siedet unter 22 Mm. Druck bei 58° . Sein spec. Gew. beträgt 1,235. Bei Temperaturen unter 15° ist es ziemlich beständig; bei höheren Temperaturen zersetzt es sich schnell, indem sich Stickstoff, Stickoxydul, salpetrige Säure und Ammoniak bilden. Gegen 130° und oftmals auch schon bei niedriger Temperatur erfolgt die Zersetzung unter Explosion. An der Luft zieht es sehr schnell Feuchtigkeit an.

Das Hydroxylamin ist dem Ammoniak sehr ähnlich; gleich ihm verbindet es sich direct mit Säuren zu Salzen:

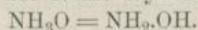


Sein salzsaures Salz ist zum Unterschiede von Chlorammonium in absolutem Alkohol leicht löslich; an der Luft verändert es sich beim Stehen unter Bildung von Salmiak. Fügt man zu der verdünnten wässerigen Lösung des schwefelsauren Hydroxylamins die zur Fällung aller Schwefelsäure nöthige Menge Barytwasser, so erhält man eine wässrige Lösung von Hydroxylamin, die, gleich der Ammoniaklösung, stark basische Eigenschaften besitzt und rothes Lackmuspapier blau färbt. Die Lösung ist jedoch sehr unbeständig und zersetzt sich bald in Wasser, Ammoniak und Stickstoff:



Beim Erhitzen geht ein Theil des Hydroxylamins mit den Wasserdämpfen unzersetzt über, während der grösste Theil zersetzt wird. Die Lösung des Hydroxylamins wirkt stark reducirend; aus Silbernitrat wird metallisches Silber, aus Quecksilberchlorid HgCl_2 weisses Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 , aus Kupferoxydsalzen gelbes Kupferoxydulhydrat gefällt.

Wegen der Aehnlichkeit mit dem Ammoniak, wie auch anderer Reactionen wegen, nimmt man an, dass das Hydroxylamin Ammoniak darstellt, worin 1 Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt ist; daher auch der Name Hydroxylamin:



3. **Diamid** oder **Hydrazin** $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{H}_2\text{N}.\text{NH}_2$, eine Verbindung von zwei Amidgruppen NH_2 (vgl. über Valenz), war bis 1889 nur in seinen zahlreichen organischen Abkömmlingen bekannt. Zwar ist es auch bis jetzt noch nicht gelungen, das wasserfreie Diamid darzustellen; ja es ist sogar zweifelhaft geworden, ob es in freiem Zustande bestehen könne, da bei allen Reactionen, wobei man seine Entstehung erwarten musste, anstatt seiner Stickstoff und Ammoniak auftraten; doch sind seit 1889 durch Curtius und seine Mitarbeiter eine überaus grosse Anzahl auch von anorganischen Abkömmlingen des Diamids dargestellt und eingehend untersucht worden. Zur Darstellung seiner Salze musste man bis jetzt den Umweg über organische Stickstoffverbindungen einschlagen: Zersetzen von Diazo- bez. Triazoessigsäure durch Erwärmen mit Wasser oder Mineralsäuren [Curtius u. Jay, Journ. f. pract. Chem. [2] **39** (1889), 27]; Erhitzen von Amidoguanidin mit Natronlauge [Thiele, Ann. Chem. **270** (1892), 31] u. a. m. Vergl. hierüber Richter-Anschütz, Lehrbuch der organ. Chemie, 7. Aufl. 1894. Erst in neuester Zeit ist das Diamid auch ausschliesslich aus anorganischen Verbindungen erhalten worden: durch Reduction von Stickoxydkaliumsulfid mit nasceirendem Wasserstoff (Natriumamalgam): $\text{K}_2\text{SO}_3.\text{N}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$ [Duden, Berl. Ber. **27** (1894), 3498]. — Das Hydrat des Diamids, $\text{N}_2\text{H}_4.\text{H}_2\text{O}$, eine kräftige, in vieler Hinsicht dem Ammoniak ähnelnde Base, die sich durch starkes Reducionsvermögen auszeichnet, soll ebenso wie die Diamid- oder Diammoniumsalze später, bei den Metallen, im Anschluss an die alkalischen Erden beschrieben werden.

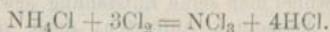
4. Stickstoffwasserstoffsäure oder Azoimid $N_3H = \begin{matrix} N \\ | \\ N \\ | \\ N \end{matrix} > NH$ wurde

1890 gleichfalls von Curtius entdeckt [Berl. Ber. **23** (1890), 3023]. Auch das Azoimid ist, wie das Diamid, aus organischen stickstoffhaltigen Körpern, und zwar aus Abkömmlingen des Diamids gewonnen worden, worauf wir hier nicht eingehen können; eine Besprechung dieser Arbeiten findet man in R. Meyer's Jahrbuch der Chemie I (1891), 91, 227; II (1892), 229; vergl. auch Thiele, Ann. Chem. **270** (1892), 53 und Richter-Anschütz, Organ. Chemie. Sehr leicht lässt sich nach Curtius eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure erhalten, wenn man die rothen Dämpfe, die sich beim Erwärmen von arseniger Säure und Salpetersäure bilden (siehe unter salpetriger Säure), auf Eis verdichtet und die so erhaltene blaue Flüssigkeit nach und nach, so lange sich nicht Gas entwickelt, in kalte Hydrazinhydratlösung einträgt. Bequeme Methoden zur Gewinnung stickstoffwasserstoffsaurer Salze werden wir beim Natrium und Silber kennen lernen.

Die Stickstoffwasserstoffsäure ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von unerträglichem Geruch; sie siedet bei 37° , verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und ist dadurch ausgezeichnet, dass sie mit beispielloser Heftigkeit explodirt. Hierdurch unterscheidet sie sich von den Halogenwasserstoffen, denen sie sonst in vielfacher Beziehung sehr ähnlich ist. Ihre Salze, die zum Theil ebenfalls ungemein explosiv sind, sollen bei den betreffenden Metallen besprochen werden.

Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

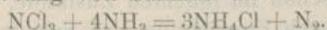
Chlorstickstoff NCl_3 . Lässt man Chlor auf überschüssiges Ammoniak einwirken, so entweicht zunächst, wie wir gesehen haben (S. 131), freier Stickstoff; bei überschüssigem Chlor aber entsteht, durch Einwirkung des Chlors auf vorher gebildetes Chlorammonium, der Chlorstickstoff:



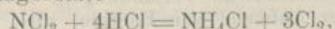
Zur Darstellung kleiner Mengen Chlorstickstoff taucht man einen mit Chlorgas gefüllten Kolben, mit der Oeffnung nach unten, in eine wässrige Lösung von Salmiak, die auf 30° erwärmt ist. Das Chlor wird von der Lösung absorbiert und es scheiden sich schwere Oeltropfen aus, die man am besten in einem Bleischälchen auffängt. Sie enthalten ausser Stickstoff und Chlor auch noch Wasserstoff; durch erneutes Behandeln mit Chlor lässt sich aus ihnen der reine Chlorstickstoff darstellen [vgl. Gattermann, Berl. Ber. **21** (1888), 751].

Der Chlorstickstoff ist eine ölige, gelbe Flüssigkeit, von unangenehmem, die Schleimhäute heftig reizenden Geruch, deren spec. Gew. 1,65 beträgt. Chlorstickstoff wird bei -40° noch nicht fest. Er ist ein ungemein gefährlicher Körper, da er bei der leisesten Berührung mit gewissen anderen Körpern, durch Temperaturerhöhung über 90° , durch Einwirkung des directen Sonnenlichts sich unter äusserst

heftiger Explosion zersetzt. Durch wässriges Ammoniak wird er allmählich unter Bildung von Salmiak und Stickstoff zerlegt:



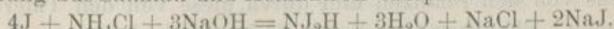
Durch concentrirte Salzsäure wird Chlorstickstoff in Chlorammonium und freies Chlor umgesetzt:



eine Reaction, die derjenigen, die zur Bildung des Chlorstickstoffs führt, gerade entgegengesetzt ist. Mit Wasser zersetzt sich Chlorstickstoff, z. Th. unter Bildung von unterchloriger Säure [vgl. Berl. Ber. 27 (1894), I, 1017].

Ganz gefahrlos lässt sich die Bildung und Explodirbarkeit des Chlorstickstoffs durch folgenden Versuch zeigen. Man zersetzt eine concentrirte Salmiaklösung durch den galvanischen Strom. Es scheidet sich am positiven Pol Chlorstickstoff aus, der in kleinen Tröpfchen in der Flüssigkeit aufsteigt. Ist nun die Oberfläche der Lösung mit einer dünnen Schicht Terpentinöl bedeckt, so explodirt jedes Tröpfchen bei der Berührung mit dem Terpentinöl.

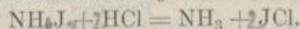
Jodstickstoff. Fügt man zu der Lösung von Jod in wässrigem Jodkalium Ammoniak, oder ein Gemenge von Salmiak mit Aetznatron, so scheidet sich ein schwarzer pulverförmiger Körper aus, dessen Zusammensetzung meist der Formel NJ_2H entspricht. Seine Bildung aus Salmiak und Aetznatron entspricht der Gleichung:



Vergl. Raschig, Ann. Chem. 230 (1885), 212. Unter wenig veränderten Bedingungen scheidet sich ein sehr ähnlicher Körper ab, von der Formel $\text{N}_2\text{J}_3\text{H}_3 (= \text{NH}_3 + \text{NJ}_3)$, der durch längeres Waschen mit Wasser in Ammoniak und Trijodstickstoff NJ_3 zerlegt wird.

Dijodstickstoff und Trijodstickstoff, NHJ_2 und NJ_3 , sind in trockenem Zustande sehr explosiv. Um gefahrlos die Explodirbarkeit zu zeigen, sammelt man die feuchten Niederschläge auf einem Filter, wäscht sie mit Wasser aus und vertheilt sie dann auf dem Filter, das man in kleine Stücke zerreisst, die man auf einem Brett trocknen lässt; bei der geringsten Berührung explodiren die mit Jodstickstoff bedeckten Papierstücke sehr heftig. Nach Szuhay verhält sich der Jodstickstoff NHJ_2 wie eine schwache Säure und liefert ein explosives Silbersalz NJ_2Ag [Berl. Ber. 26 (1893), II, 1933].

Der Jodstickstoff löst sich in verdünnter Salzsäure unter Zerlegung in Ammoniak und Chlorjod:



Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure wird er in Ammoniak und Jodwasserstoff zerlegt.

Etwas abweichende Eigenschaften zeigt der durch Digestion von gepulvertem Jod mit Ammoniakwasser entstehende Jodstick-

stoff. Er ist nur bei Gegenwart von Ammoniak beständig und explodirt zuweilen schon im feuchten Zustande, — so beim Waschen mit Wasser oder durch Einwirkung von Salzsäure.

Thermochemisches Verhalten. Chlorstickstoff und Jodstickstoff sind stark endothermische Verbindungen, deren Bildung aus den Elementen nur unter Aufwand von Energie, also unter Absorption von Wärme stattfinden könnte. Dies setzt aber wiederum Bedingungen voraus, worunter die Halogenstickstoffe nicht mehr beständig sind. In Folge dessen kann ihre Bildungswärme auch nicht durch directe Messung, sondern nur durch Berechnung aus anderen thermochemischen Daten gefunden werden. Für Chlorstickstoff ergiebt sich:



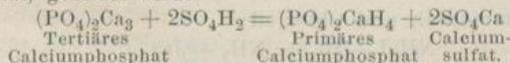
2. Phosphor.

Atom: P = 30,96. Molekül: P₄ = 123,8. Dampfdichte = 61,9.

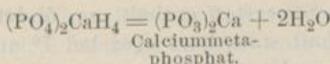
Wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff kommt der Phosphor in der Natur nicht im freien Zustande vor. Dagegen sind die phosphorsauren Salze, namentlich das Kalksalz, sehr verbreitet. Durch die Verwitterung der sie enthaltenden Mineralien gehen die phosphorsauren Salze in die Ackererde über; sie werden daraus von den Pflanzen und durch diese von den Thieren aufgenommen. Phosphorsaure Salze finden sich daher in den Aschen sowohl pflanzlichen als auch thierischen Herkommens. Die Knochen der Thiere bestehen zum grossen Theile aus Calciumphosphat.

Der Phosphor wurde kurz nacheinander von Brand in Hamburg und Kunkel in Wittenberg durch Glühen von eingedampftem Harn erhalten (ungefähr 1670). Scheele in Schweden lehrte seine Abscheidung aus den Knochen (1775). Der Name Phosphor ist von der Eigenschaft im Dunkeln zu leuchten abgeleitet — *φωσφόρος*, d. h. Lichtträger.

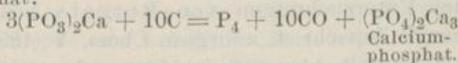
Die Darstellung des Phosphors aus Knochen geschieht folgendermaassen. Durch Brennen der Knochen, wobei alle organischen Beimengungen zerstört werden, erhält man die Knochenasche, die hauptsächlich aus tertiärem Calciumphosphat (PO₄)₂Ca₃ besteht (vgl. Phosphorsäure). Man erwärmt hierauf die zerkleinerten Knochen mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes Schwefelsäure, wodurch das tertiäre Phosphorsalz in primäres übergeht und Gyps (Calciumsulfat) gebildet wird:



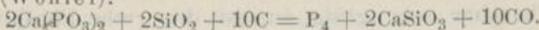
Den in Wasser schwer löslichen Gyps trennt man von dem leichtlöslichen primären Phosphat durch Filtriren, vermischt die Lösung mit Holzkohle, verdampft sie in Bleifannen und erhitzt den Rückstand bis zur Rothglut. Hierbei wird das primäre Calciumphosphat unter Wasserabgabe in Calciummetaphosphat verwandelt:



Der Glührückstand wird sodann in Retorten von feuerfestem Thon zur Weissglühhitze erhitzt; die beigemengte Kohle reducirt das Metaphosphat theilweise zu Phosphor, indem sie mit dem Sauerstoff Kohlenoxydgas bildet; ein Drittel des im Metaphosphat enthaltenen Phosphors hinterbleibt als Calciumphosphat:



Fügt man der Mischung Quarzsand hinzu, so wird aller Phosphor gewonnen (Wöhler):



Der frei gewordene Phosphor entweicht dampfförmig und wird unter Wasser in Vorlagen eigener Bauart aufgefangen und verdichtet. Um ihn von mitgerissenen Beimengungen zu befreien, destillirt man den Phosphor nochmals aus eisernen Retorten, und giesst den unter Wasser geschmolzenen Phosphor in Stangenformen.

Im Kleinen lässt sich die Bildung von Phosphor aus Phosphaten sehr leicht zeigen, indem man 2,5 Th. Aluminiumpulver, 6 Th. metaphosphorsaures Natrium und 2 Th. Kieselsäure in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom vorsichtig erhitzt:



Der durch Destillation erhaltene Phosphor ist ein wachsähnlicher, durchscheinender, fast farbloser Körper, vom spec. Gew. 1,83 bei 10°. Bei mittlerer Temperatur ist er weich und zähe, bei 0° wird er brüchig. Er schmilzt unter Wasser bei 44,4° und siedet bei 287°. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird er gelb (daher gewöhnlich gelber Phosphor genannt) und bedeckt er sich mit einer undurchsichtigen, röthlich weissen Schicht. In Wasser ist der Phosphor unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt der Phosphor in Formen des regulären Systems (Rhombendodekaëder). An feuchter Luft oxydirt sich der Phosphor sehr leicht zu phosphoriger Säure (PO_3H_3); die dabei auftretenden weissen Dämpfe enthalten Ammoniumnitrit (NO_2NH_4), Ozon und Wasserstoffhyperoxyd. Der Geruch des Phosphors scheint von der Ozonbildung herzurühren. Im Dunkeln leuchtet der Phosphor an der Luft. Auch in anderen Gasen vermag er zu leuchten, aber nur in solchen, die Sauerstoff enthalten. Es scheint, dass das Leuchten durch die Bildung und Verbrennung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs bedingt wird, da alle Substanzen, die diesen zerstören, auch die Phosphorescenz verhindern und aufheben. Bemerkenswerth ist, dass in reinem Sauerstoff die Oxydation des Phosphors erst bei 27° stattfindet. Verdünnt man aber den Sauerstoff durch Auspumpen oder Beimengung neutraler Gase, so dass die Gasmischung nicht mehr als

40 Vol. Procente Sauerstoff enthält, so findet die Oxydation schon bei 20° sehr lebhaft statt, hört aber bei 7° auf.

Eine andere, durch v. Schrötter 1845 erkannte Modification — der rothe Phosphor — besitzt ganz andere Eigenschaften, als der gewöhnliche Phosphor. Er stellt ein rothbraunes Pulver vom spec. Gew. 2,19 dar, das nicht, wie man bisher annahm, amorph, sondern nach Untersuchungen von Retgers hexagonal-krystallinisch ist [vergl. Zeitschr. f. anorgan. Chem. V (1894), 211]. Er ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leuchtet nicht, verändert sich nicht an der Luft und ist überhaupt sehr beständig. Während der gewöhnliche Phosphor sehr giftig ist, ist der rothe Phosphor ganz unschädlich. Er schmilzt in der Rothglut selbst unter starkem Druck nicht und verdampft nur (über 260°) sehr langsam und auch nur theilweise, wobei die Dämpfe in gewöhnlichen Phosphor übergehen.

Zur Darstellung des rothen Phosphors erhitzt man gewöhnlichen Phosphor in eisernen Gefässen bei Luftabschluss auf 300° während einiger Minuten; eine langsame Umwandlung findet schon bei 250° statt. Die erhaltene Masse wird dann mit Schwefelkohlenstoff oder Natronlauge behandelt, um unveränderten gewöhnlichen Phosphor zu entziehen. Fügt man dem gewöhnlichen Phosphor etwas Jod hinzu, so geht die Umwandlung schon unter 200° vor sich.

Eine dritte Modification — der metallische Phosphor — entsteht, wenn man amorphen Phosphor in einer luftleeren, zugeschmolzenen Glasröhre auf 530° erhitzt; es sublimiren dann in den oberen, weniger erhitzten Theil der Röhre mikroskopische Nadeln. Leichter erhält man ihn, wenn man Phosphor mit Blei in einer zugeschmolzenen Röhre zur Rothglut erhitzt. Das geschmolzene Blei löst den Phosphor auf; beim Erkalten scheidet er sich in schwarzen, metallglänzenden Krystallen aus (Hittorf). Der metallische Phosphor hat das spec. Gew. 2,34, verdampft nur schwierig und ist noch weniger activ, als der rothe. Vielleicht besteht er nur aus einer besser krystallisirten Varietät des rothen.

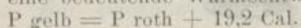
Das Spectrum der Phosphordämpfe ist durch zwei grüne Linien gekennzeichnet. Leitet man Wasserstoffgas über ein Stückchen Phosphor, das in einer Glasröhre erwärmt wird, so brennt der entweichende Wasserstoff, in Folge seines Phosphorgehaltes, mit hellgrüner Flamme. Destillirt man gewöhnlichen Phosphor mit Wasser, so geht mit den Dämpfen Phosphor über, der im Dunkeln leuchtet; es dient dies Verfahren zur Nachweisung von Phosphorvergiftungen (Verfahren von Mitscherlich).

Die Dampfdichte des Phosphors beträgt 61,9 ($H = 1$) oder 4,29 ($Luft = 1$), das Molekulargewicht daher 123,8. Da das Atomgewicht des Phosphors = 30,96 ist (S. 156), so folgt daraus, dass das Molekül Phosphor im Dampfzustande aus 4 Atomen besteht:

$P_4 = 123,8 (= 4 \times 30,96)$. Wir sahen, dass das Schwefelmolekül bei 500° aus durchschnittlich 6 Atomen, bei 900° aber aus 2 Atomen (S_2) besteht. Bei dem Phosphor jedoch bleibt die Dampfdichte bis 1040° unverändert; erst in der Gelbglut findet theilweise Dissociation statt.

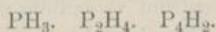
Beim Verbrennen in Sauerstoff oder in der Luft bildet der Phosphor Phosphorpentoxyd (P_2O_5). Der gewöhnliche Phosphor entzündet sich an der Luft schon bei 40° , wie auch durch schwache Reibung; der amorphe erst bei 260° . Auch unter Wasser vermag der gewöhnliche Phosphor mit heller Flamme zu brennen. Man erhitzt dazu einige Phosphorstückchen in einem Kölbchen mit Wasser bis zum Schmelzen und leitet einen Sauerstoffstrom durch das Wasser. Mit Chlor, Brom und Jod verbindet sich der gelbe Phosphor sehr lebhaft schon bei gewöhnlicher Temperatur; wirft man ein Stückchen Phosphor in ein Gefäß mit trockenem Chlorgas, so entzündet es sich sogleich. Der rothe Phosphor reagirt mit den Halogenen erst beim Erwärmen. Auch mit den meisten Metallen verbindet sich der Phosphor beim Erwärmen und scheidet einige Metalle aus der Lösung ihrer Salze aus. So fällt er aus einer Lösung von Silbernitrat Silber und Phosphorsilber (PAg_3); es dient daher diese Lösung als Gegengift bei Phosphorbrandwunden.

Das verschiedene Verhalten des gelben und des rothen Phosphors findet eine Erklärung in dem Umstande, dass bei der Bildung des rothen Phosphors aus gelbem eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet:



Der rothe Phosphor enthält daher weit weniger Energie als der gelbe; bei seiner Vereinigung mit anderen Körpern werden stets 19,2 Cal. weniger entwickelt; dieselbe erfolgt daher langsamer und weniger energisch. Man kann annehmen, dass bei dem gelben Phosphor in Folge sehr lebhafter Eigenbewegungen der Atome (vgl. S. 104) ihre wechselseitige Affinität nur in sehr beschränktem Maasse zur Wirkung gelangen kann; sie sind lose aneinander gebunden und deshalb sehr reactionsfähig; bei dem Uebergang der gelben in die rothe oder in die metallische Modification wird die Energie dieser Atombewegungen in thermische Energie verwandelt; nun können die Atome viel fester aneinander haften, wie vorher; die Substanz wird beständiger. Früher, als man die Wärme noch als einen Stoff betrachtete, drückte man diese Verhältnisse sehr treffend durch die Bezeichnungen Calorür — Substanz mit geringem Wärmegehalt — und Calorid — an Wärme reiche Substanz — aus.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.



Die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff können durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Phosphor erhalten werden; so bei gelindem Erwärmen von verdünnter Schwefel-

säure mit Zink und Phosphor (vgl. S. 162). Gewöhnlich gewinnt man sie durch Erhitzen von gelbem Phosphor mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, wobei Phosphorwasserstoffgas entweicht, das sich an der Luft von selbst entzündet, während in der Lösung ein Salz der unterphosphorigen Säure (s. diese) hinterbleibt.

Da das entwickelte Gas, in einem geschlossenen Gefässe mit Luft gemengt, heftig explodirt, verfährt man zu seiner Darstellung folgendermaassen. Man füllt einen kleinen gläsernen Kolben fast bis zur Mündung mit wässriger Kalilösung an, bringt in ihn einige Phosphorstückchen und erhitzt auf einer Lampe (Fig. 77). Nachdem die Gasentwicklung begonnen und die Luft im Kolbenhalse verdrängt ist, schliesst man den

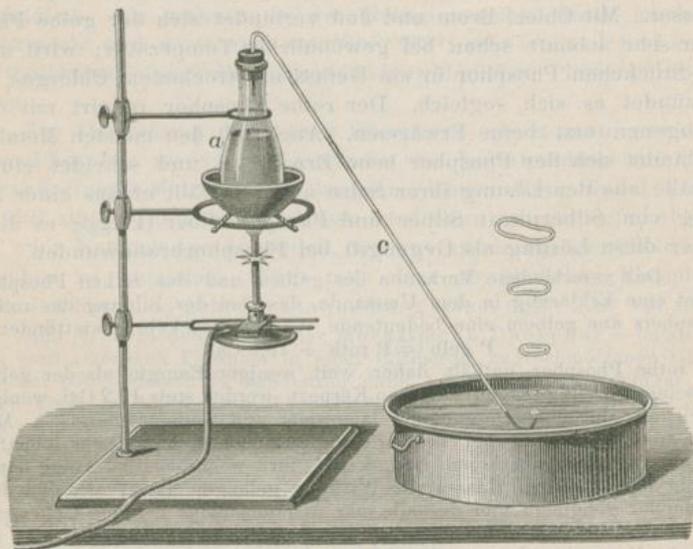


Fig. 77.

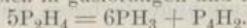
Kolben mit dem die Gasableitungsröhre haltenden Korke. Das andere Ende der Röhre taucht man in warmes Wasser, um eine Verstopfung derselben durch übergerissenen und in der Kälte erstarrenden Phosphor zu verhindern. Jede aus dem Wasser aufsteigende Gasblase entzündet sich an der Luft und bildet aufsteigende weisse Nebelringe.

Auch durch Erhitzen von rothem Phosphor, der sich in einer Glasröhre befindet, in einem Strome trockenen Wasserstoffs lässt sich Phosphorwasserstoff darstellen.

Das so erhaltene Gas besteht aus gasförmigem Phosphortrihydrür (PH_3) und Wasserstoff, dem eine geringe Menge des flüssigen Körpers P_2H_4 beigemengt ist, dessen Gegenwart dem Gase die Selbstentzündlichkeit verleiht. Leitet man das Gas durch eine ab-

gekühlte Röhre, so verdichtet sich in derselben der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4 , und ist das entweichende Gas nicht mehr selbstentzündlich. Auch dadurch lässt sich die flüssige Verbindung abscheiden, dass man das Gas durch Alkohol oder Aether leitet, wodurch die flüssige Verbindung P_2H_4 absorbiert wird.

Der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4 , der durch Abkühlen aus dem selbstentzündlichen Gase abgeschieden wird, stellt eine farblose, in Wasser unlösliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,012 dar, die bei 57° siedet [vergl. Gattermann u. Hausknecht, Berl. Ber. 23 (1890), 1174]. Er entzündet sich von selbst an der Luft und verbrennt mit hellem Licht zu Phosphorperoxyd und Wasser. Seine Gegenwart in brennbaren Gasen, wie Wasserstoff, Grubengas und Phosphorwasserstoff, ertheilt diesen die Selbstentzündlichkeit. In Berührung mit einigen Körpern, wie Kohle und Schwefel, wie auch durch die Einwirkung von Sonnenlicht, zersetzt er sich in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff:

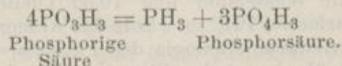


Der feste Phosphorwasserstoff P_4H_2 (?) ist ein gelbes Pulver, das sich bei 160° oder durch Stoss entzündet. Er bildet sich auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Salzsäure.

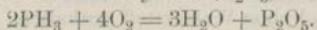
Der gasförmige Phosphorwasserstoff PH_3 bildet sich, ausser nach dem oben beschriebenen Verfahren, auch, neben flüssigem und festem, durch Zersetzung von Phosphorcalcium (P_2Ca_3) mit Wasser oder Salzsäure:



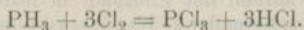
Ferner beim Glühen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure (siehe diese):



Er ist ein farbloses Gas von widrigem, knoblauchartigem Geruch, das in Alkohol etwas löslich ist. Seine Gasdichte beträgt 16,98 (H = 1) oder 1,176 (Luft = 1). Er erstarrt bei $-133,5^\circ$ und siedet bei ungefähr -85° . Das reine, von P_2H_4 freie Gas entzündet sich erst bei 100° . Oxydationsmittel machen es durch Bildung von P_2H_4 wieder selbstentzündlich. Es ist äusserst giftig. Durch Erhitzen und durch Einwirkung elektrischer Funken zersetzt sich Phosphorwasserstoff in Phosphor und Wasserstoff. Angezündet brennt er mit helleuchtender Flamme, unter Verbreitung weisser Nebel von Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5):

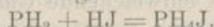


Mit Chlorgas gemengt explodirt er heftig, unter Bildung von Dreifach-Chlorphosphor und Chlorwasserstoff:



Wie Ammoniak besitzt das Phosphortrihydrür basische Eigenschaften, jedoch in viel geringerem Grade. Es vereinigt sich

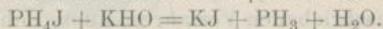
mit Jod- und Bromwasserstoff zu krystallinischen, dem Chlorammonium ähnlichen Verbindungen:



Mit Chlorwasserstoff verbindet es sich erst bei -30 bis -35° , oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Druck von 20 Atmosphären.

Die Gruppe PH_4 , die in diesen Verbindungen die Rolle eines Metalles spielt, wird entsprechend dem Ammonium (S. 144) Phosphonium genannt. Das **Jodphosphonium** PH_4J wird leicht durch Zersetzung von Phosphorjodür P_2J_4 (S. 159) mit einer geringen Menge Wasser gewonnen, oder indem man zu gesättigter Jodwasserstoffsäure (22 Th.) gelben Phosphor (10 Th.) und nach einigen Stunden Jod (2 Th.) hinzufügt, wodurch die Flüssigkeit zu einer festen Masse von Phosphoniumjodid und phosphoriger Säure erstarrt.

Das Jodphosphonium bildet farblose, diamantglänzende, würfelförmige Rhomboëder und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es raucht an der Luft und zerfällt mit Wasser in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff. Mit Kalilauge zersetzt, giebt es reinen, nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff:

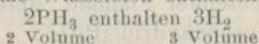


Der Phosphorwasserstoff ist eine schwach exothermische Verbindung: P gelber + 3H = PH_3 + 11,6 Cal.

Molekularformel des Phosphorwasserstoffs; Atomgewicht des Phosphors. Die Analyse des gasförmigen Phosphorwasserstoffs zeigt, dass er aus 1 Theile Wasserstoff und 10,32 Theilen Phosphor besteht. Wäre seine Molekularformel PH , so würde das Atomgewicht des Phosphors = 10,32 sein. Die vielfache Analogie des Phosphorwasserstoffs mit dem Ammoniak NH_3 , wie überhaupt der Phosphorverbindungen mit den Stickstoffverbindungen, spricht indessen für die Formel PH_3 . Das Atomgewicht des Phosphors ist daher 30,96 (= $3 \times 10,32$) und das Molekulargewicht des gasförmigen Phosphorwasserstoffs = 33,96:

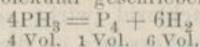
$$\begin{array}{r} \text{H}_3 = 3 \\ \text{P} = 30,96 \\ \hline \text{PH}_3 = 33,96. \end{array}$$

Diese Annahme wird durch die Gasdichte bestätigt. Entsprechend der Formel PH_3 müsste sie $33,96/2 = 16,98$ sein — was auch der directe Versuch ergibt. Ferner folgt aus der Molekularformel PH_3 , dass in 2 Volumen des Gases 3 Volume Wasserstoff enthalten sind:



oder in 1 Volum sind $1\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoff enthalten. In der That findet man, wenn man das Gas in einem Eudiometer mittelst elektrischer Funken zersetzt, dass das Volum sich um die Hälfte vergrößert; das Gas besteht dann aus reinem Wasserstoff, während der Phosphor in festem Zustande ausgeschieden ist. Da das Phosphormolekül im Gaszustande aus 4 Atomen besteht (S. 152), so würde der aus 2 Vol. Phosphorwasserstoff ausgeschiedene Phosphor (61,9 Theile) in Dampfform $\frac{1}{2}$ Volum erfüllen; demnach sind in

2 Vol. Phosphorwasserstoff 3 Volume Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Volum Phosphordampf enthalten — oder molekular geschrieben:

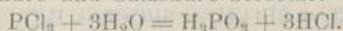


4 Vol. 1 Vol. 6 Vol.

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Der Phosphor vereinigt sich direct mit den Halogenen zu Verbindungen der Formeln PX_3 und PX_5 , worin X ein Halogenatom bedeutet.

Phosphortrichlorid PCl_3 oder **Phosphorchlorür**. Man leitet trockenes Chlorgas über Phosphor, der in dem Kolben C (Fig. 70, S. 125) schwach erhitzt wird. Der Phosphor entzündet sich im Chlorgas, verbindet sich damit zu Phosphortrichlorid, das überdestillirt und in der Vorlage D verdichtet wird. Das Product wird durch nochmalige Destillation gereinigt. Das Phosphortrichlorid ist eine farblose, bei -112° erstarrende, bei 76° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch; das spec. Gew. beträgt 1,613 bei 0° . Es raucht stark an feuchter Luft, indem es sich mit Wasser zu phosphoriger Säure und Salzsäure zersetzt:

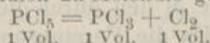


Die Dampfdichte des Phosphortrichlorids beträgt 68,5 ($\text{H} = 1$) entsprechend der Molekularformel $\text{PCl}_3 = 137,0$.

Phosphorpentachlorid PCl_5 , oder **Phosphorchlorid**, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf das flüssige Phosphortrichlorid. Es ist ein fester, krystallinischer, gelblich-weisser Körper, der an feuchter Luft stark raucht und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung in Phosphorchlorür und Chlor sublimirt. Unter erhöhtem Druck schmilzt es bei 148° .

Unter geeigneten Umständen (in einer Atmosphäre von Phosphorchlorür) ist die Dampfdichte des Pentachlorids = 103,9 gefunden worden, entsprechend der Molekularformel PCl_5 ($\frac{207,8}{2} = 103,9$). Bei höheren

Temperaturen nimmt die Dampfdichte beständig ab; es findet eine allmähliche Zersetzung — Dissociation (S. 102) — der Moleküle PCl_5 in die Moleküle PCl_3 und Cl_2 statt. Die Zersetzungstemperatur, d. h. die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, liegt bei ungefähr 200° . Bei 300° ist die Dissociation eine vollständige, und beträgt dann die Dampfdichte 51,9, d. h. der Dampf erfüllt ein doppelt so grosses Volum, als bei niedriger Temperatur. Es erklärt sich dies aus dem Zerfallen des PCl_5 in PCl_3 und Cl_2 , wobei aus n Molekülen 2n Moleküle gebildet werden:

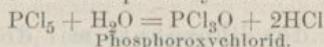


1 Vol. 1 Vol. 1 Vol.

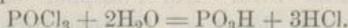
Dass in der That ein solches Zerfallen des Pentachlorids in Trichlorid und Chlor stattfindet, wird unter anderm dadurch bewiesen, dass der anfangs farblose Dampf mit steigender Temperatur die gelbgrüne Farbe des freien

Chlors annimmt. Auch lassen sich die Zersetzungsproducte Phosphorchlorür und Chlor von einander durch Diffusion trennen.

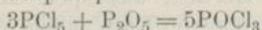
Das Phosphorpentachlorid wirkt sehr lebhaft auf Wasser unter Bildung von Phosphorsäure (s. diese) und Salzsäure. Mit wenig Wasser entstehen Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff:



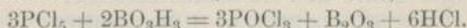
Phosphoroxychlorid POCl_3 ist eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,68 bei 15° . Es erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann bei $-1,5^\circ$. Es siedet bei 107° ohne Zersetzung; seine Dampfdichte beträgt 76,5, entsprechend der Molekularformel $\text{POCl}_3 = 153,0$. Mit kaltem Wasser zersetzt es sich in Metaphosphorsäure und Salzsäure:



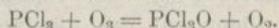
Man gewinnt das Phosphoroxychlorid, indem man Phosphorpentachlorid mit wenig Wasser zersetzt (s. oben) oder an feuchter Luft allmählich zerfließen lässt. Zweckmässiger erhält man es durch Destillation von Phosphorpentachlorid mit Phosphorsäureanhydrid:



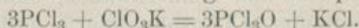
oder mit krystallisirter Borsäure (5 Th. mit 1 Th.):



Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von Phosphoroxychlorid aus Phosphorchlorür durch directe Vereinigung mit Sauerstoff, wenn man durch das Chlorür ozonisirte Luft leitet:

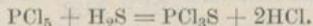


In analoger Weise wirkt auch Kaliumchlorat (ClO_3K) sehr heftig auf Phosphorchlorür unter Bildung von Phosphoroxychlorid ein:

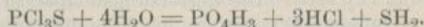


Dem Phosphoroxychlorid entspricht das

Phosphorsulfchlorid PCl_3S . Es entsteht durch Vereinigung von Phosphortrichlorid mit Schwefel beim Erhitzen auf 130° ; ferner durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelwasserstoff oder einige Schwefelmetalle:



Es bildet eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,6, die bei $124-125^\circ$ siedet. Es raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser nach der Gleichung:



Die Verbindungen des Phosphors mit Brom und Jod sind den Chlorverbindungen sehr ähnlich. Man erhält sie durch Zusammenbringen der Bestandtheile in den durch die Formeln ausgedrückten Gewichtsverhältnissen. Da die Vereinigung mit gelbem Phosphor eine äusserst lebhaft ist, so verfährt man zweckmässig folgendermaassen: man löst den Phosphor in Schwefelkohlenstoff, fügt all-

mählich die berechnete Menge Brom oder Jod hinzu und destillirt dann den flüchtigen Schwefelkohlenstoff ab.

Phosphortribromid PBr_3 ist eine bei 175° siedende, farblose Flüssigkeit, vom spec. Gew. 2,9 bei 0° . **Phosphorpentabromid** PBr_5 , durch allmähliches Zufügen von $2Br$ zu PBr_3 zu erhalten, ist eine gelbe krystallinische Substanz, die beim Erwärmen schmilzt und dann in Phosphorbromür und Brom zerfällt. Mit Wasser zersetzen sich beide Körper den Chlorverbindungen entsprechend. **Phosphoroxybromid** $POBr_3$ ist eine farblose Krystallmasse, die bei 45° schmilzt und bei 195° siedet. **Phosphorchlorbromid** PCl_3Br_2 entsteht durch Vereinigung von Phosphorchlorür mit Brom in der Kälte, und bildet eine gelbrothe Masse, die schon bei $35^{\circ} C.$ in Phosphorchlorür und Brom zerfällt.

Phosphortriiodid PJ_3 bildet rothe Krystalle, die bei 55° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Zersetzung destilliren. Das sogenannte **Phosphorjodür** P_2J_4 (dem P_2H_4 entsprechend) krystallisirt in schönen, orangerothen Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 110° . Seine Gasdichte ist bei 265° und 90,7 mm Druck, entsprechend dem Molekulargewicht P_2J_4 , zu 234 gefunden worden. Durch Einwirkung von wenig Wasser wird es in phosphorige Säure, Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff (welche beide sich zu Jodphosphonium PH_4J vereinigen) zersetzt (vgl. S. 156).

Besonders bemerkenswerth ist das von Thorpe dargestellte

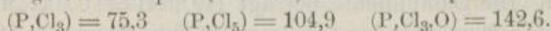
Phosphorpentafluorid PFl_5 , das durch Erwärmen von Dreifach- oder Fünffach-Chlorphosphor mit Arsen trifluorid $AsFl_3$ entsteht:



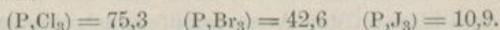
Es ist ein farbloses, an feuchter Luft rauchendes Gas, das sich mit Wasser in Phosphorsäure und Fluorwasserstoff zersetzt. Die Gasdichte beträgt 63, entsprechend der Molekularformel $PFl_5 = 125,9$. Es verflüssigt sich bei 16° unter 46 Atm. Druck und erstarrt beim Entspannen des Druckes.

Es ist auffällig, dass, während das Phosphorpentajodid PJ_5 nicht erhalten werden konnte, die Beständigkeit der Verbindungen PBr_5 , PCl_5 , PFl_5 , mit Abnahme der Atomgewichte der Halogene, stufenweise zunimmt; das Phosphorpentafluorid ist unzersetzt vergasbar.

Thermochemisches Verhalten. Während die Halogenverbindungen des Stickstoffs (ähnlich denen des Sauerstoffs) stark endothermisch sind, unter starker Wärmeabsorption gebildet werden und demgemäß leicht explodiren (s. S. 19), — stellen sich die Halogenverbindungen des Phosphors als exothermische dar. Die Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von gelbem Phosphor (s. S. 153) mit Chlor entspricht den Symbolen:



Es zeigt sich hierin ein Uebergang zu den Halogenverbindungen der Metalle, die alle exothermisch sind. Dementsprechend nimmt auch die Bildungswärme der Halogenphosphorverbindungen mit steigendem Atomgewicht des Halogens ab:



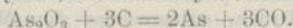
Die grosse Reactionsfähigkeit aller dieser Halogenverbindungen mit Wasser entspricht der hierbei stattfindenden grossen Wärmeentwicklung.

3. Arsen.

Atom: As = 74,9. Molekül: $As_4 = 299,6$. Dampfdichte 149,8.

Das Arsen ist ein völliges Analogon des Phosphors, besitzt aber schon viele Eigenschaften, die an die eines Metalles erinnern.

Das Arsen (Arsenicum) kommt in der Natur gediegen vor (Scherbenkobalt); häufiger in Verbindung mit Schwefel (Realgar As_2S_3 , Auripigment As_2S_5), mit Sauerstoff (Arsenikblüthe As_2O_3) und mit Metallen (Arsenikkies, Misspikkel $FeSAs$, Glanzkobalt $CoSAs$). Zur Darstellung des Arsens erhitzt man Arsenikkies mit etwas Eisen, wobei freies Arsen sublimirt, während Schwefeleisen zurückbleibt. Oder man erhitzt, nach der allgemeinen Methode zur Darstellung der Metalle aus ihren Oxyden, Arsenitrioxyd (Arsenikblüthe) mit Kohle:



Das Arsen tritt in zwei Modificationen auf. Das krystallinische Arsen bildet den natürlichen Scherbenkobalt, und wird durch Sublimation von Arsen gewonnen. Es stellt für gewöhnlich eine grauweiße, mehr oder weniger metallglänzende, schuppig krystallinische Masse dar, kann aber auch in spitzen rhombischen Pyramiden erhalten werden. Es besitzt das spec. Gew. 5,73, ist spröde und lässt sich leicht pulvern. Das sog. amorphe Arsen entsteht neben der ersten Modification, wenn man Arsen in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom sublimirt (Bettendorff), ferner durch Zersetzung von Arsenwasserstoff beim Erhitzen. Es ist schwarz und wenig glänzend und besitzt das spec. Gew. 4,71. Beim Erhitzen auf 360° geht es unter Wärmeentwicklung in das krystallinische Arsen über. Nach neuerer Untersuchung soll es regulär-krystallinisch sein.

Bei Luftabschluss unter gewöhnlichem Druck erhitzt, verdampft das Arsen in der dunklen Rothglühhitze (gegen 450°), ohne vorher zu schmelzen. Unter starkem Druck, in einer zugeschmolzenen Röhre, vermag es zu schmelzen. Der Dampf hat eine citronengelbe Farbe. Die Dampfdichte beträgt 149,8 ($H=1$), das Molekulargewicht daher 299,6; da das Atomgewicht des Arsens = 74,9 ist, so folgt daraus, dass das Gasmolekül des Arsens, wie das des Phosphors, aus 4 Atomen besteht ($As_4 = 299,6 = 4 \times 74,9$). Bei Weissglut (ca. 1700°) sinkt die Dichte bis beinahe auf die Hälfte, woraus hervorgeht, dass alsdann der Arsendampf zum grössten Theil aus zweiatomigen Molekülen besteht ($As_2 = 5,18$, Luft = 1).

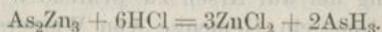
An trockener Luft verändert sich das Arsen nicht. Beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich schon gegen 180° und verbrennt mit bläulicher Flamme, unter Verbreitung von Knoblauch-

geruch, zu arseniger Säure As_2O_3 . Es verbindet sich direct mit den meisten Elementen. Wirft man gepulvertes Arsen in Chlorgas, so entzündet es sich. Mit den Metallen vereinigt es sich zu Arsenmetallen.

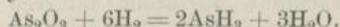
Bemerkenswerth ist, dass das Arsen, das zur Stickstoffgruppe gehört und meistens ganz anders zusammengesetzte Verbindungen bildet als der Schwefel, in seinen Metallverbindungen dem Schwefel gleicht. So haben die Schwefel- und Arsenmetalle ähnliche Formeln und sind mit einander isomorph; in ihnen können Schwefel und Arsen sich gegenseitig in atomistischen Verhältnissen ersetzen; z. B. FeS_2 , FeAs_2 und $\text{Fe}(\text{SAs})$.

Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

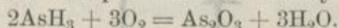
Arsenwasserstoff, $\text{AsH}_3 = 77,9$. Wie Stickstoff und Phosphor, so bildet auch das Arsen mit 3 Atomen Wasserstoff eine gasförmige Verbindung. Man erhält sie in reinem Zustande durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure auf eine Legirung von Zink mit Arsen:



Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) auf viele Arsenverbindungen, wie z. B. auf Arsentrioxyd:



Der Arsenwasserstoff, von Scheele 1755 entdeckt, ist ein farbloses Gas von starkem, widrigem Geruch und äusserst giftiger Wirkung. Durch Abkühlen lässt sich Arsenwasserstoff verflüssigen und auch fest machen; er schmilzt bei $-113,5^\circ$ und siedet bei -55° . Seine Gasdichte beträgt 38,9 ($\text{H} = 1$) oder 2,69 ($\text{Luft} = 1$). Angezündet, brennt der Arsenwasserstoff mit fahlblauer Flamme unter Entwicklung weisser Dämpfe von Arsentrioxyd:



Durch schwache Glühhitze, wie auch durch elektrische Funken, wird er in Arsen und Wasserstoff zerlegt; leitet man das Gas durch eine erhitzte Glasröhre, so setzt sich das ausgeschiedene Arsen hinter der erhitzten Stelle als metallisch glänzender Ueberzug ab (Arsenspiegel). Ein kalter in die Arsenwasserstoff-Flamme gehaltener Körper, z. B. eine Porzellanschale, überzieht sich mit einem schwarzen Anflug von Arsen (Arsenflecken). In seinem chemischen Verhalten ist der Arsenwasserstoff dem Phosphorwasserstoff sehr ähnlich, besitzt aber kaum noch basische Eigenschaften und giebt mit den Halogenwasserstoffen keine Verbindungen.

Der Analyse nach besteht der Arsenwasserstoff aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 24,97 Theilen Arsen. Wenn man ihm, seiner Aehnlich-

keit mit Phosphorwasserstoff wegen, die Formel AsH_3 zuschreibt, so ist das Atomgewicht des Arsens 74,9 ($= 3 \times 24,97$) und das Molekulargewicht $\text{AsH}_3 = 77,9$. Demnach muss seine Gasdichte $\frac{77,9}{2} = 38,9$ betragen, was durch den Versuch bestätigt wird. Ferner folgt aus der Formel, dass in 2 Volumen Arsenwasserstoff 3 Volume Wasserstoff enthalten sind:

2AsH_3 enthalten 3H_2
2 Volume 3 Volume.

Man überzeugt sich davon leicht, wenn man das Gas in einem Eudiometer durch elektrische Funken zerlegt (vgl. S. 136).

Verfahren von Marsh zur Auffindung von Arsen.

Die oben beschriebene Bildungsweise des Arsenwasserstoffs und seine charakteristischen Eigenschaften gestatten es, das Arsen in seinen Verbindungen sehr sicher auf folgende Weise nachzuweisen — eine Aufgabe, die wegen der leichten Zugänglichkeit und vielfachen Anwendung giftiger Arsenverbindungen sehr wichtig ist. Man entwickelt in einer Flasche (Fig. 78, a) Wasserstoff durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Zink und fügt dann durch die Trichter-röhre b die Lösung der auf Arsen zu prüfenden Substanz hinzu. Das entwickelte Gas, ein Gemenge von Wasserstoff und Arsen-

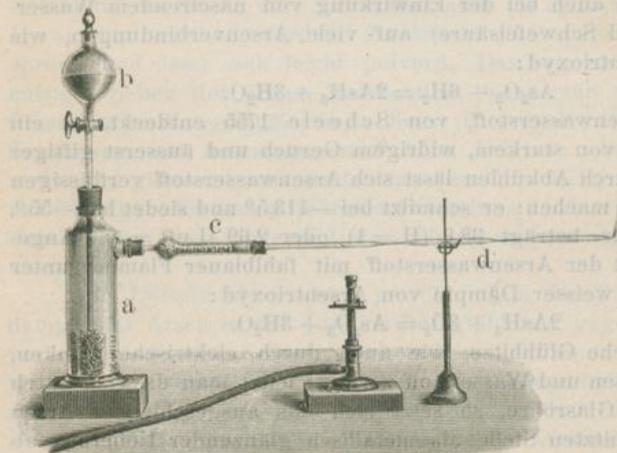


Fig. 78.

wasserstoff, wird zunächst in der mit Chlorcalcium gefüllten Röhre c getrocknet und entweicht durch eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an mehreren Stellen durch Ausziehen verengt ist (d). Entzündet man den entweichenden Wasserstoff (nachdem vorher alle Luft aus dem Gefässe verdrängt ist — da sonst Knallgas vorhanden wäre), so brennt er, falls Arsenwasserstoff zugegen, mit bläulich-weißer Flamme, unter Entwicklung weisser Dämpfe. Hält man in die Flamme eine kalte Porzellanschale, so entstehen auf ihr dunkle Arsenflecken (s. oben). Erhitzt man die Röhre (wie auf Fig. 78

wasserstoff,
wird zu-
nächst in der
mit Chlorcalcium gefüll-
ten Röhre c
getrocknet
und ent-
weicht durch
eine Röhre
aus schwer
schmelz-
barem Glase,
die an mehr-
eren Stellen
durch Aus-
ziehen ver-
engt ist (d).

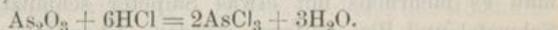
angedeutet), so bildet sich an der nächstliegenden Verengung ein Arsenspiegel. Nach diesem Verfahren lassen sich leicht die geringsten Spuren Arsen auffinden.

Ausser dem gew. Arsenwasserstoff AsH_3 wäre, entsprechend dem flüssigen und festen Phosphorwasserstoff (P_2H_4 und P_4H_2), die Existenz der Verbindungen As_2H_4 und As_4H_2 vorherzusehen. Die erste ist nicht bekannt; es giebt aber Abkömmlinge von ihr, die an Stelle von Wasserstoff Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, wie das Kakodyl $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4 = (\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$. Aehnliche Verbindungen bildet auch der Stickstoff, wie $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ und $(\text{CH}_3)\text{HN}-\text{NH}_2$, die sich von dem Diamid oder Hydrazin $\text{N}_2\text{H}_4 = \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ (S. 147) ableiten.

Der feste Arsenwasserstoff As_4H_2 entsteht durch Einwirkung von nasirendem Wasserstoff auf Arsenverbindungen bei Gegenwart von Salpetersäure. Er bildet ein rothbraunes Pulver, das sich in der Hitze zersetzt.

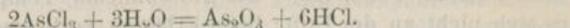
Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Die Halogenverbindungen des Arsens sind denen des Phosphors ähnlich und entstehen wie diese durch directe Vereinigung der Bestandtheile; doch ist von den der Formel AsX_3 entsprechenden Verbindungen (vgl. S. 157) nur das Fluorid in Verbindung mit Fluorkalium bekannt. Der schon metallische Charakter des Arsens äussert sich darin, dass das Chlorarsen, ähnlich wie die Chlormetalle, auch durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oxyd des Arsens, die arsenige Säure, erhalten werden kann:



Kocht man eine Lösung von arseniger Säure mit starker Salzsäure, so entweicht mit den Dämpfen Arsenrichlorid.

Arsenrichlorid AsCl_3 ist eine farblose, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,2. Sie erstarrt bei -18° und siedet bei 130° . Die Dampfdichte beträgt 90,5 ($H=1$), entsprechend der Molekularformel $\text{AsCl}_3 = 181,0$. In einer kleinen Menge Wasser löst sich das Trichlorid (ähnlich den Chlormetallen) unverändert auf; durch viel Wasser wird es in Arsenitrioxyd und Salzsäure zersetzt:



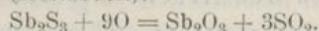
Arsenibromid AsBr_3 ist eine weisse krystallinische Masse, die bei 20° schmilzt und bei 220° siedet. **Arsenijodid** AsJ_3 bildet rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 146° . **Arsenitriofluorid** AsF_3 bildet eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 63° . Es entsteht durch Destillation von Arsenchlorür oder arseniger Säure mit Fluorcalcium und Schwefelsäure.

4. Antimon.

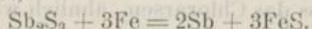
Atom: Sb = 119,6.

Der metallische Charakter, der schon beim Arsen zum Vorschein kommt, äussert sich noch deutlicher beim Antimon, jedoch ohne dass die Analogie mit den metalloïden Elementen Arsen und Phosphor verloren geht. Seinen physikalischen Eigenschaften nach gleicht das Antimon schon ganz einem Metalle.

Das Antimon (Stibium) findet sich in der Natur hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel als Grauspiessglanz Sb_2S_3 (Japan, Oesterreich-Ungarn); in Verbindung mit Schwefel und Metallen kommt es, fast stets von Arsen begleitet, in vielen Erzen vor. Zu seiner Darstellung wird Grauspiessglanz in Flammöfen geröstet, d. h. bei Luftzutritt erhitzt, wobei der Schwefel verbrennt und Antimontrioxyd hinterbleibt (Röstarbeit):



Das Oxyd wird dann mit Kohle geglüht, wodurch es zu Metall reducirt wird (allgemeines Verfahren zur Abscheidung der Metalle). Man kann auch das Antimon aus dem Schwefelantimon durch Erhitzen mit Eisen, das sich mit dem Schwefel verbindet, abscheiden (Niederschlagsarbeit):



Das so erhaltene käufliche Antimon wird in der Art gereinigt, dass man es mehrmals mit etwas Salpeter schmilzt, wodurch Arsen, Schwefel und Blei entfernt werden. Chemisch reines Antimon erhält man durch Reduction von reinem Antimonoxyd.

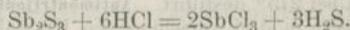
Das Antimon ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall, von blättrig-krySTALLINISCHER Structur; spec. Gew. = 6,71. Es krySTALLISIRT, wie das Arsen, in Rhomboëdern, ist sehr spröde und lässt sich leicht zerstoßen. Es schmilzt bei 430° und verdampft zwischen 1500 und 1700°; aus der Dichte des Dampfes ergibt sich, dass das Molekül des Antimons nicht wie das von Phosphor und Arsen, aus vier Atomen besteht, sondern kleiner ist als Sb_3 [Biltz u. V. Meyer. Berl. Ber. 22 (1889), 725]. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; beim Erhitzen verbrennt es mit grünlich-blauer Flamme unter Bildung weisser Dämpfe von Antimonoxyd (Sb_2O_3). Gleich dem Phosphor und Arsen verbindet es sich direct mit den Halogenen; gepulvertes Antimon entzündet sich in Chlorgas. In Salzsäure ist es unlöslich, durch Salpetersäure wird es, je nach deren Stärke und Temperatur, zu Antimonoxyd oder Antimon-säure oxydirt.

Antimonwasserstoff SbH_3 bildet sich in ähnlicher Weise wie

Arsenwasserstoff, gleicht ihm sehr, ist aber bis jetzt nur gemengt mit Wasserstoff erhalten worden. Er ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem Geruch, welches angezündet mit grünlich weisser Flamme brennt, unter Bildung weisser Dämpfe von Antimonoxyd Sb_2O_3 . Durch Glühhitze wird er in Antimon und Wasserstoff zersetzt. Im Apparate von Marsh (Fig. 78, S. 162) giebt er, ähnlich wie der Arsenwasserstoff, einen metallischen Antimonspiegel und Antimonflecke. Der Antimonspiegel unterscheidet sich vom Arsen Spiegel durch eine dunklere Farbe, geringern Glanz, Unlöslichkeit in einer Lösung von Natriumhypochlorit ($ClONa$); ferner durch geringere Flüchtigkeit im Wasserstoffstrom.

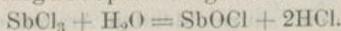
Verbindungen des Antimons mit den Halogenen.

Antimontrichlorid $SbCl_3$, oder Antimonchlorür, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Antimon oder Schwefelantimon (Sb_2S_3), leichter durch Lösen von Antimonoxyd oder Schwefelantimon in starker Salzsäure:



Die Lösung wird durch Verdampfen concentrirt und schliesslich destillirt.

Antimonchlorür ist eine farblose, blättrig-krystallinische, weiche Masse (*Butyrum Antimonii*), die bei 73° schmilzt und bei 221° siedet. Die Dampfdichte beträgt 112,8 ($H = 1$), entsprechend der Molekularformel $SbCl_3 = 225,7$. An der Luft zieht das Antimonchlorür Wasser an und zerfliesst. In Salzsäure-haltigem Wasser löst es sich unverändert (Liquor Stibii chlorati). Durch viel Wasser wird es zersetzt; die Lösung trübt sich, und es scheidet sich ein weisses Pulver — nach einem italienischen Arzte Victor Algarotus, der es als Heilmittel verwendete, Algarotpulver genannt — aus:

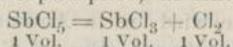


Die Zusammensetzung des Algarotpulvers ist, je nach den Bedingungen seiner Darstellung, verschieden und entspricht meist der Formel $2(SbOCl).Sb_2O_3$. Das reine **Antimonoxychlorür** $SbOCl$, durch Erhitzen von $SbCl_3$ mit Alkohol erhalten, bildet farblose Krystalle und wird durch Wasser unter Bildung von basischen Oxychloriden zersetzt.

Während die Metallchloride bei gew. Temperatur durch Wasser nicht zerlegt werden, zeigt sich in der leichten Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen des Antimons dessen metalloïder Charakter.

Antimonpentachlorid $SbCl_5$, oder Antimonchlorid, entsteht durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf Antimon oder Antimon-

chlorür und bildet eine gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch erstarrt; Schmelzp. -6° . Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zerfällt es theilweise, ähnlich wie fünffach Chlorphosphor, in Antimonchlorür und Chlor:



Bei 218° und 58 Mm. Druck vergast es fast unzersetzt; seine Gasdichte entspricht dann der Formel SbCl_5 . Durch viel Wasser wird das Pentachlorid in Pyroantimonsäure ($\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$) und Salzsäure zerlegt; mit 1 Mol. Wasser verbindet es sich zu einer bei ca. 90° schmelzenden, krystallisirbaren Substanz $\text{SbCl}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, mit 4 Mol. zu einer harten krystallinischen Masse $\text{SbCl}_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Anschütz und Evans, Ann. Chem. **239** (1887), 285]. Auch in der Bildung dieser Hydrate äussert sich die Metallähnlichkeit von Antimon; keines der beiden Chloride des rein metalloïden Phosphors liefert ein Hydrat; beide werden auch durch wenig Wasser sofort unter Bildung von Salzsäure zersetzt.

Antimontribromid SbBr_3 ist ein weisser krystallinischer Körper, der bei 93° schmilzt und bei 275° destillirt. **Antimontrijodid** SbJ_3 ist ein rother Körper; es krystallisirt in drei verschiedenen Krystallsystemen. **Antimonpentajodid** SbJ_5 ist dunkelbraun und schmilzt gegen 78° . **Antimontrifluorid** SbF_3 , durch Auflösen von Antimonoxyd in Flusssäure erhalten, krystallisirt in farblosen rhombischen Pyramiden; es zerfließt an der Luft; durch kaltes Wasser wird es nicht zersetzt. Seine Verbindung mit schwefelsaurem Ammoniak dient als Beize.

Zu der Gruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon gehört noch das **Wismuth**, $\text{Bi} = 208,4$, dessen Verbindungen mit den Halogenen den entsprechenden von Arsen und Antimon vielfach gleichen, z. B. BiCl_3 , BiJ_3 , BiOCl . Indessen überwiegt der metallische Charakter des Wismuths schon bedeutend den metalloïden. So verbindet sich das Wismuth nicht mit Wasserstoff, und das Wismuthoxyd Bi_2O_3 , das dem säurebildenden Arsentrioxyd As_2O_3 entsprechend zusammengesetzt ist, besitzt nur basische Eigenschaften. Wir werden daher das Wismuth und seine Verbindungen bei den Metallen betrachten.

Zusammenstellung der Elemente der Stickstoffgruppe.

Die hierher gehörenden Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth zeigen ähnliche, gradweise, mit der Grösse des Atomgewichts zusammenhängende Verschiedenheiten in ihren physikalischen Eigenschaften, wie die Elemente der Chlor- und Sauerstoffgruppe. Mit Erhöhung des Atomgewichtes erscheint auch

hier die Substanz gleichsam verdichtet; Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit sind verringert; die Aehnlichkeit mit den wirklichen Metallen kommt immer mehr zum Vorschein:

	N	P	As	Sb
Atomgewicht	14,01	30,96	74,9	119,6
Specif. Gewicht	0,9 (fest)	1,8 u. 2,1	4,7 u. 5,7	6,7
Schmelzpunkt	-214° (60 Mm.)	44°	Rothglühhitze	
Dampfdichte (Luft = 1)	0,972	4,32	10,3	—

In ihren chemischen Eigenschaften gleichen sich diese Elemente allerdings nicht in demselben Maasse wie die Halogene oder wie Schwefel, Selen und Tellur. Nur Arsen und Antimon ergeben sich sofort als chemisch mit einander verwandt zu erkennen; ganz besonders auffallend dagegen ist die Verschiedenheit zwischen dem ungemein reactionsfähigen Phosphor in der gelben Modification und dem völlig indifferenten Stickstoff, dem höchstens der rothe Phosphor verglichen werden könnte. Auch in dem Verhalten vieler ihrer Verbindungen spiegelt sich diese Verschiedenheit wieder, wie wir dies schon bei den Halogenverbindungen (NCl_3 , NJ_3 — PCl_3 , PJ_3) gesehen haben und bei denen mit Sauerstoff wiederfinden werden.

Mit Ausnahme des schon ganz metallischen Wismuths bilden die Elemente dieser Gruppe mit 3 Atomen Wasserstoff gasförmige Verbindungen. Das Ammoniak NH_3 hat stark basische Eigenschaften und vereinigt sich mit allen Säuren zu Ammoniumsalzen; der Phosphorwasserstoff PH_3 verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nur mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zu salzartigen Verbindungen. Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff zeigen keine basischen Eigenschaften mehr. Es giebt jedoch Verbindungen des Arsens und Antimons, wie auch der beiden vorhergehenden Elemente, mit Kohlenwasserstoffgruppen (z. B. mit CH_3 und C_2H_5), die den Wasserstoffverbindungen entsprechend constituirt und sehr ähnlich sind. Diese Körper, wie $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, die in der organischen Chemie abgehandelt werden, haben basische Eigenschaften und bilden Verbindungen, die den Ammoniumsalzen entsprechen.

Eine ähnliche Abstufung wie die Wasserstoffverbindungen zeigen auch die Sauerstoffverbindungen dieser Elemente. Mit Erhöhung des Atomgewichts, entsprechend der Zunahme des metallischen Charakters, nehmen die Oxyde, die bei den niedern Gliedern starke Säuren bilden, eine mehr basische Natur an.

Gruppe des Kohlenstoffs.

Zu dieser Gruppe gehören die Metalloide Kohlenstoff und Silicium und die Metalle Germanium und Zinn. Dieselben vereinigen sich mit je 4 Atomen Wasserstoff oder 4 Atomen der Halogene.

1. Kohlenstoff.

Atom: C = 11,97.

Im freien Zustande findet sich der Kohlenstoff in der Natur als Diamant und Graphit. Er bildet den wesentlichsten Bestandtheil aller dem Thier- und Pflanzenreiche entstammenden, sogenannten organischen Substanzen und ist namentlich in den fossilen, durch langsame Verwesung von Pflanzenstoffen entstandenen Producten — im Torf, in der Braunkohle, der Steinkohle und im Anthracit — enthalten. In Verbindung mit Wasserstoff bildet er die sogenannten mineralischen Oele und die Pecharten — das Steinöl oder Petroleum und den Asphalt. Ferner findet sich der Kohlenstoff als Kohlendioxyd (CO_2) in der Luft; in Form kohlenaurer Salze (als Marmor, Kalkstein, Dolomit) ist er an der Bildung vieler Mineralien und ganzer Gebirgsformationen betheiligt.

Der Kohlenstoff tritt in freiem Zustande in verschiedenen allotropischen Modificationen auf, die man auf die drei Hauptformen: Diamant, Graphit und amorphe Kohle zurückführen kann. In allen diesen Spielarten ist der Kohlenstoff ein fester, nicht schmelzbarer Körper, der sich erst bei ungefähr 3500° im elektrischen Flammenbogen verflüchtigt, — was durch die Annahme erklärt wird, dass die Kohlenstoffmoleküle aus einer grossen Anzahl Kohlenstoffatome zusammengesetzt sind (vgl. S. 119). Alle Modificationen des Kohlenstoffs sind sehr beständig und wenig reactionsfähig; alle verbrennen zu Kohlendioxydgas.

1) Der Diamant kommt in einigen Gegenden (in Indien, Brasilien, Süd-Afrika) im angeschwemmten Boden, seltener in Itacolumit, Glimmerschiefer, Xanthophyllit eingewachsen vor. Er wurde neuerdings in dem Meteoreisen vom Cañon Diablo gefunden. Diamant besitzt starken Glanz, grosses Lichtbrechungsvermögen und von allen Körpern die grösste Härte. Krystallisirt in Formen des regulären Systems, meist in Rhombendodekaedern, selten in Octaedern. Gewöhnlich ist er ganz farblos und durchsichtig, zuweilen aber auch durch Beimengungen gefärbt. Sein spec. Gew. beträgt 3,5. Nur bei der grössten Hitze, zwischen den Polen einer starken galvanischen Batterie, erweicht er etwas und verwandelt sich in eine graphitähnliche Masse. In Sauerstoffgas auf $700-800^\circ$ erhitzt, verbrennt er zu Kohlendioxydgas [vergl. Berl. Ber. 23 (1890), 2409]. Durch die Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Kaliumchlorat wird er fast gar nicht angegriffen.

Neuerdings ist Diamant künstlich dargestellt worden. Geschmolzenes Eisen besitzt die Fähigkeit, Kohlenstoff aufzulösen, der beim Erkalten grossentheils als Graphit auskrystallisirt. Als Eisen bei sehr hohen Temperaturen mit Kohlenstoff gesättigt und dann schnell abgekühlt wurde, so dass seine inneren Parteeen, durch die Zusammenziehung der äusseren beim schnellen Erstarren, unter einem hohen Drucke standen, krystallisirte der Kohlenstoff in Form von Diamant aus (Moissan).

2) Der Graphit ist durch seine Fähigkeit gekennzeichnet, beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure Graphitsäure zu bilden; durch alkalisches Kaliumpermanganat, oder wenn er als positive Elektrode bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen angewandt wird, wird er, gleich der amorphen Kohle, zu Mellithsäure oxydirt. (Vgl. Richter-Anschütz, Organ. Chemie.) Er findet sich in den ältesten Gebirgsarten abgelagert vor, von vorzüglicher Qualität namentlich am Altai in Sibirien. Er kommt zuweilen krystallisirt in sechsseitigen Tafeln vor, meist aber als amorphe, grauschwarze, glänzende, weiche Masse, die zu Bleistiften verwendet wird. Sein spec. Gew. beträgt 2,25. Er leitet gut die Wärme und Electricität. Er verändert sich (bei Luftabschluss) selbst bei den höchsten Temperaturen nicht; im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt er meist schwieriger als der Diamant zu Kohlendioxyd, unter Rücklassung von 2–5% Asche. Zur Reinigung werden die schlechteren, viele Beimengungen enthaltenden Graphitarten in Pulverform mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure erhitzt; das Product wird mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand geglüht (Brody'scher Graphit). Nach Luzi giebt es zwei Modificationen von Graphit: Graphitit und wirklichen Graphit. Die Graphitite blähen sich nicht auf, wenn sie mit rother rauchender Salpetersäure befeuchtet und dann stark geglüht werden (Passauer und sibirischer Graphit). Die Graphite blähen sich bei gleicher Behandlung stark auf (Graphit von Ceylon, New-York, Ticonderoga); vergl. Berl. Ber. 26 (1893), 890.

Künstlich lässt sich der Graphit durch Schmelzen von amorpher Kohle mit Eisen erhalten; beim Erkalten des Eisens scheidet sich ein Theil des aufgelösten Kohlenstoffs in hexagonalen, glänzenden Blättchen aus.

3) Amorphe Kohle wird durch Verkohlung organischer (kohlenstoffhaltiger) Substanzen erhalten und findet sich fossil vor. Durch Einwirkung von Salpetersäure und Kaliumchlorat wird sie schon in der Kälte in braune, in Wasser lösliche Körper verwandelt. Die reinste amorphe Kohle ist der Kienruss, der durch unvollständige Verbrennung sehr kohlenstoffreicher Harze und Oele (wie Terpentinöl) gewonnen wird. Die Gaskohle, auch metallische Kohle genannt, die sich bei der Leuchtgasbereitung in den glühenden Röhren absetzt, ist sehr hart, besitzt metallischen Glanz und leitet die Electricität gut, weshalb sie auch zu galvanischen Batterien benutzt wird. Die Coaks, durch Glühen von Steinkohlen erhalten, bilden eine zusammengesinterte Masse, die Wärme und Electricität gleichfalls gut leitet. Die Holzkohle ist sehr porös und besitzt die Fähigkeit, manche Gase und Dämpfe zu absorbiren. So werden durch 1 Volum Holzkohle 90 Volume Ammoniak, 55 Volume Schwefelwasserstoff, 9 Volume Sauerstoff verdichtet; bei 100° und unter der Luftpumpe entweichen die absorbirten Gase wieder. Ferner absorbirt die Holzkohle riechende Substanzen und Fäulnisstoffe; sie wird daher als Desinfectionsmittel angewandt. Die Thierkohle, durch Verkohlung thierischer Stoffe erhalten (Knochenkohle, Blutkohle), besitzt in hohem Grade die Fähigkeit,

viele Farbstoffe ihren Lösungen zu entziehen und dient daher im Laboratorium und in der Technik zum Entfärben von Lösungen.

Alle diese Kohlenarten enthalten in wechselnder Menge neben Stickstoff und Wasserstoff auch mineralische Substanzen, die beim Verbrennen der Kohle als Asche zurückbleiben. Durch Behandeln der Kohle mit Salzsäure lassen sich ihr fast alle mineralischen Bestandtheile entziehen.

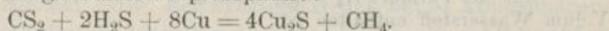
Die fossilen Kohlenarten, Steinkohle, Braunkohle, Torf, sind die Producte einer eigenthümlichen, langsamen Verwesung des Holzfaserstoffs, der hierbei allmählich Sauerstoff und Wasserstoff verliert und dadurch an Kohlenstoff reicher wird. Die Steinkohle enthält bis zu 90⁰/₀, die Braunkohle bis zu 70⁰/₀ Kohlenstoff. Die an Kohlenstoff reichste fossile Kohle, das letzte Product der Umwandlung, ist der Anthracit, der alle organische Structur verloren hat und 96—98⁰/₀ Kohlenstoff enthält.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

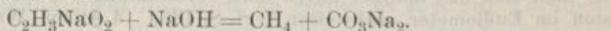
Der Kohlenstoff bildet mit dem Wasserstoff eine unbegrenzte Menge von Verbindungen, in welche auch alle anderen Elemente, namentlich Sauerstoff und Stickstoff eintreten können. Diese Kohlenstoffverbindungen sind organische Verbindungen genannt worden, weil sie früher ausschliesslich aus den Pflanzen- und Thierorganismen gewonnen wurden und man der Ansicht war, dass sie unter dem Einfluss anderer Kräfte entstünden, als die mineralischen Substanzen. Gegenwärtig stellt man die meisten Kohlenstoffverbindungen künstlich aus den Elementen nach einfachen, synthetischen Methoden dar; wir wissen daher, dass sie sich durch ihre Entstehungsart nicht wesentlich von den mineralischen Substanzen unterscheiden. Die Kohlenstoffverbindungen müssten daher im Zusammenhange mit allen übrigen chemischen Verbindungen beschrieben werden. Indessen ist das, ohne die Uebersichtlichkeit zu Gunsten einer todten Systematik zu opfern, nicht ausführbar. Die Kohlenstoffverbindungen sind so zahlreich und besitzen so vielfache Eigenthümlichkeiten, dass es aus praktischen Gründen geboten erscheint, sie getrennt von den anderen Verbindungen in einem besonderen Theile der Chemie abzuhandeln, den man, altem Brauche nach, organische Chemie nennt. Im Gegensatz hierzu bezeichnet man die Chemie aller anderen Körper als anorganische Chemie. Es werden daher hier nur die einfachsten Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden.

Die directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff findet nur unter dem Einflusse des elektrischen Flammenbogens statt, wobei Acetylen (C_2H_2) gebildet wird. Alle anderen Kohlenwasserstoff-Verbindungen werden indirect nach verschiedenen Methoden erhalten.

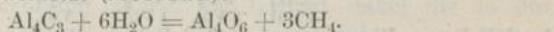
Methan oder Grubengas CH_4 . Dieser einfachste Kohlenwasserstoff ist die an Wasserstoff reichste chemische Verbindung, die wir kennen; er enthält davon 25,04 im Hundert. Er bildet sich bei der Fäulniß organischer Substanzen unter Wasser (in Sümpfen, daher auch Sumpfgas genannt, und in Kohlenbergwerken) und entströmt in manchen Gegenden in grossen Mengen der Erde (so bei Baku am Caspischen Meere und in Pennsylvanien und Ohio, wo das den Petroleumquellen entströmende Gas zu 90 bis 97 Proc. aus Methan besteht). Er bildet sich bei der trockenen Destillation von Kohle Holz, Petroleum und anderen organischen Körpern und ist daher ein Hauptbestandtheil der Leuchtgase. Synthetisch entsteht Methan beim Leiten der Dämpfe von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühende Kupferspähe:



Zu seiner Darstellung erhitzt man ein Gemenge von essigsauerm Natrium mit Aetznatrium:

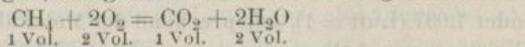


Bemerkenswerth ist seine Bildung aus Aluminiumcarbid (Aluminiumkohlenstoff), das sich mit Wasser in Aluminiumoxyd (Thonerde) und Methan zersetzt (Moissan):



Das Methan oder Grubengas ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser unlösliches Gas. Seine Gasdichte beträgt 7,98 ($\text{H} = 1$) oder 0,552 (Luft = 1) entsprechend der Molekularformel $\text{CH}_4 = 15,96$. Durch starken Druck und Kälte (unter -82° , s. S. 49) verdichtet sich das Methan zu einer farblosen Flüssigkeit, die unter gew. Druck bei -164° siedet; ihr spec. Gew. beträgt bei der Siedetemperatur 0,415.

Das Methan brennt mit schwach leuchtender Flamme. Mit 2 Volumen Sauerstoff (oder 10 Volumen Luft) giebt es ein heftig explodirendes Gemenge (schlagende Wetter in Kohlengruben):

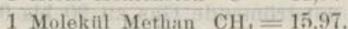
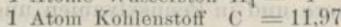
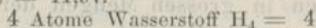


Molekularformel des Methans. Atomgewicht des Kohlenstoffs. Die quantitative Analyse des Methans ergibt, dass in ihm auf 1 Th. Wasserstoff 2,99 Th. Kohlenstoff enthalten sind. Wäre die Formel CH (analog der des Chlorwasserstoffs), so wäre das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 2,99. Entspreche sie der Formel des Wassers (OH_2), so wäre $\text{C} = 5,98$ u. s. w. (vgl. S. 107):

H = 1	2H = 2	3H = 3	4H = 4
C = 2,99	C = 5,98	C = 8,98	C = 11,97
CH = 3,99	CH ₂ = 7,98	CH ₃ = 11,98	CH ₄ = 15,97.

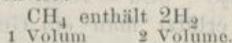
Die Analyse giebt hier, wie in den früheren Fällen, keine Ent-

scheidung. Dagegen lässt sich das Molekulargewicht des Methans nach dem Gesetz von Avogadro aus der Gasdichte erschliessen. Die Gasdichte beträgt 7,98 ($H=1$), daher das Molekulargewicht des Methans = 15,97. In 15,97 Gewichtstheilen des Methans sind 4 Gewichtstheile, also 4 Atome Wasserstoff und 11,97 Theile Kohlenstoff enthalten. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist daher (unter der Annahme, dass im Methan nur 1 Atom Kohlenstoff enthalten) = 11,97.

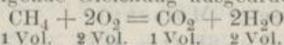


Dass in der That das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 11,97 ist, wird dadurch bestätigt, dass von allen den unzähligen Kohlenstoffverbindungen keine im Molekül weniger als 11,97 Gewichtstheile Kohlenstoff enthält; ebenso ergibt es sich aus dem periodischen System der Elemente (vgl. S. 86).

Aus der Formel CH_4 folgt, dass in 1 Volum Methangas das doppelte Volum Wasserstoff enthalten ist:



Es lässt sich das indirect durch eine Verbrennung des Methans mit Sauerstoff im Eudiometer nachweisen (vgl. S. 136). 4 Atome Wasserstoff geben 2 Moleküle Wasser, 1 Atom Kohlenstoff giebt 1 Molekül Kohlensäure CO_2 . Die Volumverhältnisse bei der Verbrennung von Methan in Sauerstoff werden daher durch folgende Gleichung ausgedrückt:



In 2 Volumen Wasserdampf sind 2 Volume Wasserstoff enthalten, daher in 1 Volum CH_4 2 Volume H_2 . Das Ergebniss der eudiometrischen Analyse bestätigt diese Schlüsse.

Aethan oder **Aethylwasserstoff** C_2H_6 bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Chloräthyl: $C_2H_5Cl + H_2 = C_2H_6 + HCl$, oder bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Jodmethyl CH_3J (vgl. S. 129):

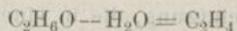


Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt. Seine Gasdichte beträgt 14,96 ($H=1$) oder 1,037 (Luft = 1), entsprechend der Molekularformel $C_2H_6 = 29,94$. Verflüssigtes Aethan siedet bei $-89,5^{\circ}$ (735 mm).

Ausser dem Methan (CH_4) und Aethan (C_2H_6) giebt es noch eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} (z. B. C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12}). Jedes Glied dieser Reihe unterscheidet sich vom vorhergehenden und nächstfolgenden um 1C und 2H (CH_2). Die zu einer solchen Reihe gehörenden, in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlichen Körper werden Homologe genannt. Ausser diesen Kohlenwasserstoffen, die gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe genannt werden, giebt es noch andere mit geringerem Wasserstoffgehalt, die durch Wasserstoffaddition in die gesättigten übergehen können und daher ungesättigte heissen. Die Kohlenwasserstoffe der ersten ungesättigten Reihe sind nach der Formel C_nH_{2n} , die der zweiten nach der Formel C_nH_{2n-2}

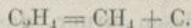
zusammengesetzt n. s. w. Das niedrigste Glied der Reihe C_nH_{2n} ist das Aethylen oder ölbildende Gas — vgl. chemische Structur Seite 190.

Aethylen oder **ölbildendes Gas** C_2H_4 bildet sich bei der trockenen Destillation von Holz, Steinkohle und vielen Kohlenstoffverbindungen und ist daher im Leuchtgas enthalten. Man erhält es am leichtesten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol, wobei die Schwefelsäure dem Alkohol die Elemente des Wassers entzieht:



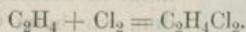
Alkohol Aethylen.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas von schwachem, ätherischem Geruch. Die Gasdichte beträgt 13,97 ($H = 1$) oder 0,969 (Luft = 1) — entsprechend der Molekularformel $C_2H_4 = 27,94$. Seine kritische Temperatur liegt bei $+10^\circ$, der kritische Druck bei 51 Atmosphären. Das flüssige Aethylen siedet unter dem Druck von einer Atmosphäre bei $+102^\circ$, im Vacuum bei -150° . Es erstarrt bei -160° . Da es durch Verdunstung nicht fest wird, so eignet es sich zur Verflüssigung anderer Gase (s. S. 49). Es brennt mit hell leuchtender Flamme, indem es zuerst in Grubengas und freie Kohle zersetzt wird:



Das Grubengas verbrennt zuerst und erhitzt dabei die in der Flamme ausgeschiedenen Kohlentheilchen zum Glühen, die dann zu Kohlensäure (CO_2) verbrennen [vergl. Berl. Ber. 26 (1893), III, 9].

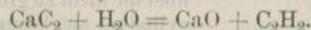
Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich das Aethylen direct mit 2 Atomen Chlor und Brom:



Die entstehenden Körper $C_2H_4Cl_2$ und $C_2H_4Br_2$ sind ölarartige Flüssigkeiten; daher auch der Name ölbildendes Gas für Aethylen.

Das erste Glied der zweiten ungesättigten Reihe (s. oben) ist das Acetylen C_2H_2 .

Acetylen C_2H_2 bildet sich bei der trockenen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen und ist im Leuchtgas enthalten, dessen eigenthümlichen, penetranten Geruch es bedingt. Ganz reines Acetylen entsteht bei der Zersetzung einiger Metallcarbide durch Wasser und verdünnte Säure, so z. B. bei der von Baryumcarbid BaC_2 oder Calciumcarbid CaC_2 (Moissan):



Seine Gasdichte beträgt 12,97 ($H = 1$), entsprechend der Formel $C_2H_2 = 25,94$. Es verbindet sich direct mit 2 und 4 Atomen Chlor und Brom.

Die oben betrachteten 3 Kohlenwasserstoffe Methan (CH_4), Aethylen (C_2H_4) und, in geringer Menge, Acetylen (C_2H_2) bilden

zugleich mit Wasserstoff und Kohlenoxydgas (CO) das gewöhnliche Leuchtgas, das durch trockene Destillation von Steinkohlen, Braunkohlen oder Holz erhalten wird. Seine Leuchtkraft wird durch den Gehalt an Aethylen und Acetylen (und deren Homologen) bedingt.

Die Natur der Flamme.

Jede chemische Vereinigung, die in einem gasförmigen Mittel stattfindet und von Lichtentwicklung begleitet ist, wird, wie wir schon wissen, Verbrennung genannt. Einige Körper, wie Schwefel und Phosphor, verbrennen in der Luft oder in anderen Gasen unter Bildung einer Flamme. Es sind das solche Körper, die bei der Verbrennungstemperatur sich in Gase oder Dämpfe verwandeln. Reine Kohle brennt ohne Flamme, nur unter Glühen, weil sie nicht flüchtig ist. Die Kohlenstoffverbindungen, Holz, Steinkohle, Talg, sind zwar selbst nicht flüchtig, brennen aber mit Flamme, weil sie unter dem Einflusse der Hitze brennbare Gase entwickeln. Die Flamme ist daher weiter nichts, als ein verbrennendes, zum Glühen erhitztes Gas. Wir wissen ferner, dass die Brennbarkeit nur eine relative Erscheinung ist: wenn Wasserstoff in Sauerstoff und Chlorgas brennt, so brennen umgekehrt Sauerstoff und Chlor in Wasserstoff (S. 60); Leuchtgas brennt in der Luft, es brennt daher auch

Luft (ihr Sauerstoff) in Leuchtgas; dies kann in derselben Weise gezeigt werden, wie beim Chlor und Wasserstoff.

Sehr anschaulich lässt sich die relative Brennbarkeit und die sog. Umkehr der Flammen mittelst folgender Vorrichtung darstellen. Ein gewöhnlicher Lampencylinder (Fig. 79) ist an seinem unteren Ende mittelst eines Korkes, wodurch zwei Röhren führen, verschlossen; die engere, an ihrem Ende etwas ausgezogene Glasröhre a ist mit der Gasleitung verbunden, die andere Röhre b (am besten ein Korkbohrer) ist etwa 5 mm weit. Man entzündet nun das aus der Röhre a strömende Gas und stülpt über die nicht zu grosse Flamme den Lampencylinder; sie brennt alsdann ruhig weiter, indem durch das weite Rohr b genügend Luft eintritt. Verstärkt man aber den Gasstrom, so vergrößert sich die Flamme, der Cylinder füllt sich immer mehr mit Leuchtgas, während die Luft verdrängt wird; alsdann verlöscht die Leuchtgasflamme und es



Fig. 79.

22
a
zu Flamme
führt
Luft ein
Luft eintritt

erscheint an dem Rohre b eine Luftflamme, indem die eintretende Luft in der Leuchtgasatmosphäre weiter brennt. Das aus der oberen Cylinderöffnung austretende überschüssige Leuchtgas lässt sich entzünden, und man hat dann oben eine Leuchtgasflamme, im Innern des Cylinders aber eine Luftflamme. Verringert man nun wieder den Leuchtgaszufluss, so breitet sich die Luftflamme aus, tritt zur Ausflussöffnung des Rohres a über, woran die Leuchtgasflamme wieder erscheint, während zugleich die Flamme an der oberen Cylinderöffnung erlischt. In dieser Weise lässt sich die Umkehrung der Flammen beliebig wiederholen. Dass in der Luftflamme Luft zur Verbrennung gelangt, lässt sich deutlich nachweisen, indem man ein aus der engen Glasröhre c brennendes Leuchtgasflämmchen durch das weite Metallrohr b einführt; das Flämmchen brennt dann im Innern der Luftflamme ruhig weiter, verlischt aber, wenn es höher in die Leuchtgasatmosphäre eingeführt wird.

Gewöhnlich nennt man nur solche Körper brennbar, die, weil sie sich mit Sauerstoff zu verbinden vermögen, in einer Sauerstoff- und Luftatmosphäre brennen. In einer Leuchtgasatmosphäre müssen jedoch nach dem Gesagten sauerstoffreiche Körper brennbar sein. In der That brennen

chlorsaure und salpetersaure Salze etc. in einer Leuchtgasatmosphäre unter Bildung einer Sauerstoffflamme. Es

lässt sich das leicht in folgender Weise zeigen.

Ein Argand-Lampencylinder (Fig. 80) ist an seinem unteren Ende durch einen Kork verschlossen, der ein Gasleitungsrohr trägt. Das am oberen Ende durch die Oeffnung des Blechdeckels a austretende Gas wird entzündet. Man bringt nun die Substanz

(chlorsaures Kalium oder Barym etc.) mittelst eines gestielten eisernen

Löffelchens in die Flamme, erhitzt sie bis zur Zersetzungstemperatur (Entwicklung von Sauerstoff) und senkt dann das Löffelchen durch die Oeffnung in die Gasatmosphäre. Die Substanz verbrennt dann mit starker Lichtentwicklung, indem die entstehende Sauer-

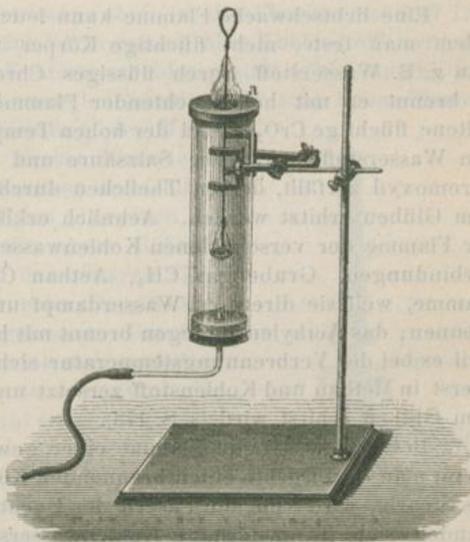


Fig. 80.

stoffflamme durch die verdampfenden und reducirten Metallsalze lebhaft gefärbt wird.

Die Helligkeit oder Leuchtkraft einer Flamme wird durch die Natur der in ihr enthaltenen Substanzen, ferner durch ihre Temperatur und Dichte bedingt. Glühende Gase, namentlich in verdünntem Zustande, leuchten an und für sich nur sehr schwach. So brennen Wasserstoff, Ammoniak, Grubengas mit blasser Flamme. Auch Schwefel verbrennt an der Luft mit wenig leuchtender Flamme. Lässt man dagegen Schwefel oder Phosphorwasserstoff in reinem Sauerstoff, oder Arsen oder Antimon in Chlorgas brennen, so findet eine kräftige Lichtentwicklung statt. Die Flamme wird hier nicht durch ein indifferentes Gas, wie es der Stickstoff der Luft ist, verdünnt und erlangt dadurch eine höhere Temperatur. Dass die Dichte der Flammengase auf die Leuchtkraft von wesentlichem Einfluss ist, wird dadurch erwiesen, dass auch Wasserstoff mit Sauerstoff, stark zusammengedrückt, mit starker Lichtentwicklung verbrennen.

Eine lichtschwache Flamme kann leuchtend gemacht werden, indem man feste, nicht flüchtige Körper in sie einführt. Leitet man z. B. Wasserstoff durch flüssiges Chromoxychlorid (CrO_2Cl_2), so brennt er mit hell leuchtender Flamme, weil das in ihm enthaltene flüchtige CrO_2Cl_2 bei der hohen Temperatur unter Aufnahme von Wasserstoff in Wasser, Salzsäure und festes, nicht flüchtiges Chromoxyd zerfällt, dessen Theilchen durch die Wasserstoffflamme zum Glühen erhitzt werden. Aehnlich erklärt sich die Leuchtkraft der Flamme der verschiedenen Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffverbindungen. Grubengas CH_4 , Aethan C_2H_6 geben eine blasser Flamme, weil sie direct zu Wasserdampf und Kohlensäuregas verbrennen; das Aethylen dagegen brennt mit hell leuchtender Flamme, weil es bei der Verbrennungstemperatur sich, wenigstens zum Theil, zuerst in Methan und Kohlenstoff zersetzt und dieser in der Flamme zum Glühen erhitzt wird (s. S. 173).

Betrachten wir die Flamme einer gewöhnlichen Stearinkerze. Wenn man dem Dochte einen brennenden Körper nähert, so schmilzt das Stearin, wird von den Fasern des Dochtes aufgesogen und verwandelt sich in gasförmige Kohlenwasserstoffe, die sich an dem brennenden Körper entzünden und bei der chemischen Vereinigung mit dem Sauerstoff der Luft die Flamme bilden. In dieser Flamme kann man drei verschiedene Kegelzonen unterscheiden. Im inneren, nicht sichtbaren Kegel *a* (Fig. 82) sind unveränderte Gase enthalten, die wegen Mangels an Luft nicht verbrennen können. Führt man in diesen Kegel das untere Ende einer dünnen Glasröhre ein,

so steigen die Gase in der Röhre in die Höhe und können an deren oberem Ende entzündet werden. Im mittleren, hell leuchtenden Kegel *feg* geht eine theilweise Verbrennung der Gase vor sich. Das Aethylen (C_2H_4) zerfällt hier in Methan CH_4 und Kohlenstoff C; jenes verbrennt vollständig, während dieser zur Weissglut erhitzt wird, da zu seiner Verbrennung nicht genug Sauerstoff vorhanden ist. Die Gegenwart von Kohlentheilchen im leuchtenden Kegel lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man in ihn einen kalten Glasstab oder Metalldraht einführt; derselbe bedeckt sich sogleich mit Russ. Im äusseren, nur sehr schwach leuchtenden und fast unsichtbaren Mantel *bed* der Flamme schliesslich, der rings von Luft umgeben ist, findet die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäuregas statt.



Fig. 81.

Eine ganz gleiche Beschaffenheit besitzt die gewöhnliche Leuchtgasflamme. Führt man aber in die Flamme so viel Luft oder Sauerstoff ein, als zur Verbrennung alles Kohlenstoffs erforderlich ist, so findet keine Kohleausscheidung statt (siehe unten), und man erhält eine nur schwach leuchtende, aber sehr heisse Flamme. Hierauf beruht die Einrichtung des Bunsen'schen Gasbrenners, dessen Flamme in den Laboratorien zum Erhitzen und Glühen gebraucht wird. Eine Form desselben ist in Fig. 82 abgebildet; die obere Röhre *c* wird beim Gebrauche in den unteren Theil eingeschraubt und ist nur der Deutlichkeit wegen in der Figur abgetrennt. Das Gas der Gasleitungsröhre, die mit dem seitlichen Ansatz verbunden ist, entweicht durch die enge Oeffnung *a* und mischt sich in der Röhre *c* mit der Luft, die durch zwei Oeffnungen der Kapsel *b* einströmt. Man erhält dann eine nur schwach leuchtende, aber stark hitzende Flamme. Schliesst man die seitlichen Oeffnungen durch Drehen der Kapsel *b*, so wird der Luftzutritt abgeschlossen und brennt das Gas am oberen Ende der Röhre *c* mit heller, stark russender Flamme. Die entleuchtete Flamme, die überschüssigen Sauerstoff enthält, wirkt oxydirend — Oxydationsflamme; man benutzt sie daher, um Oxydationsreactionen bei Glühhitze auszu-



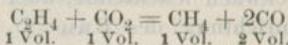
Fig. 82.

führen; ihre Temperatur beträgt etwa 1230°. Die ungefähr 1000° heisse, leuchtende Flamme dagegen wirkt reducirend und wird Reductionsflamme genannt, weil der in ihr enthaltene glühende Kohlenstoff vielen Körpern Sauerstoff entzieht.

Die Entleuchtung der Gasflamme im Bunsen'schen Brenner durch Zufuhr von Luft beruht auf einem vollständigeren Verbrennen des ausgeschiedenen Kohlenstoffs oder der noch unzersetzten Kohlenwasserstoffe. Die Flamme wird hierbei kleiner und die Verbrennung vollständiger.

Eine andere Art Entleuchtung von Kohlenwasserstoffflammen wird durch Beimengung inactiver Gase, wie Stickstoff und Kohlendioxyd (CO₂) bewirkt. Hierdurch wird die Flamme vergrößert und die Verbrennung findet nur im äusseren Kegel statt; die Temperatur ist erniedrigt und erreicht in dem sich immer erneuernden inneren Kegel wahrscheinlich nicht die Zersetzungstemperatur des Aethylens (C₂H₄). Auch durch einfaches Ausbreiten einer leuchtenden Flamme an einer Platte kann sie entleuchtet werden, da dann die Luft mit einer grösseren Flammenfläche in Berührung kommt. Erhitzt man aber das durch Beimengen von Stickstoff nichtleuchtend gemachte Gas und lässt es dann brennen, so leuchtet die Flamme, da die erhöhte Temperatur die Zersetzung des Aethylens bewirkt.

Bei der Entleuchtung der Flamme mittelst Kohlendioxyd kommt noch in Betracht, dass dieses mit den Kohlenstofftheilchen sich zu Kohlenoxyd umsetzt (CO₂ + C = 2CO). In der That genügen wenige Procente Kohlendioxyd im Leuchtgas, um die Leuchtkraft beträchtlich zu vermindern:



während ein Stickstoffgehalt weit weniger schädlich ist.

Jeder Körper bedarf zu seiner Entzündung einer bestimmten niedrigsten Temperatur — Entzündungstemperatur. Ist ein Körper einmal entzündet, so brennt er gewöhnlich weiter, weil durch die Verbrennungswärme neue Theilchen bis zur Entzündungstemperatur erhitzt werden. Durch schnelles Abkühlen (z. B. indem man in eine kleine Flamme ein Stück Metall einführt), lässt sich jede Flamme auslöschten. Hält man über die Oeffnung einer Gaslampe,



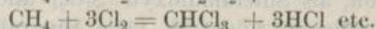
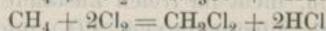
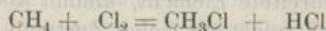
Fig. 83.

wodurch Leuchtgas ausströmt, ein engmaschiges Drahtnetz und zündet man das Gas über dem Drahtnetze an (Fig. 83), so kühlen die die Wärme gut leitenden Metalldrähte die Flamme so weit ab, dass sie nicht im Stande ist, das unter dem Netze befindliche Gas zu entzünden. Auf dieser Erscheinung beruht die Construction der Sicherheitslampe von Davy, die in Kohlenbergwerken zur Vorbeugung der Entzündung schlagender Wetter gebraucht wird. Es ist das eine gewöhnliche Oellampe, die rings von der Luft durch ein Drahtnetz abgeschlossen ist. Bringt man eine solche Lampe angezündet in ein explosives

Gasgemenge oder in ein brennbares Gas (z. B. in eine grosse Glasglocke, worin sich Aetherdampf befindet), so verbrennt zwar das in das Innere der Lampe dringende Gas, die Verbrennung pflanzt sich aber nicht zum äusseren Gase fort.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen.

Von den Halogenen verbindet sich nur das Fluor direct mit Kohlenstoff und zwar zu dem gasförmigen Tetrafluorkohlenstoff CF_4 . Die Kohlenstoffverbindungen aller Halogene entstehen aber durch Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe. Wie wir früher gesehen haben, wirkt Chlor auf Wasser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. s. w. in der Art ein, dass es mit dem Wasserstoff dieser Verbindungen Chlorwasserstoff bildet, während das andere Element entweder in Freiheit gesetzt wird oder sich ebenfalls mit dem Chlor verbindet (vgl. S. 143). Aehnlich verläuft auch die Einwirkung des Chlors auf die Kohlenwasserstoffe; es wird dabei der Wasserstoff Atom nach Atom durch Chlor ersetzt, unter Bildung von Salzsäure und Chlorderivaten:



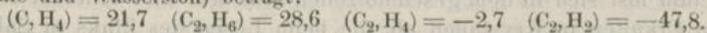
Man nennt einen derartigen Vorgang Substitution und die Producte Substitutionsproducte.

Man erhält auf diese Weise aus dem Methan CH_4 die Verbindungen: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 (**Chloroform**) und zuletzt CCl_4 — das **Kohlenstofftetrachlorid**. Dieses ist eine farblose, ätherische Flüssigkeit, die bei 76° siedet. Seine Dampfdichte beträgt 76,7 ($\text{H} = 1$), entsprechend der Molekularformel $\text{CCl}_4 = 153,4$. Durch Wasser werden die Chloride des Kohlenstoffs bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur sehr langsam zersetzt.

Der Körper C_2Cl_6 , **Hexachloräthan**, durch Einwirkung von Chlor auf Äthan C_2H_6 erhalten, bildet eine krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt und Siedepunkt gegen 186° liegt. Beim Leiten seiner Dämpfe durch eine rothglühende Röhre zerfällt es in Chlor und **Tetrachloräthylen** C_2Cl_4 , eine bei 122° siedende Flüssigkeit: $\text{C}_2\text{Cl}_6 = \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$.

Ganz ähnliche Verbindungen geben Fluor, Brom und Jod; dieselben werden in der organischen Chemie abgehandelt.

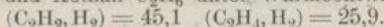
Die aus der Verbrennungswärme abgeleitete Bildungswärme der im Vorhergehenden erwähnten einfachsten Kohlenwasserstoffe (aus amorpher Kohle und Wasserstoff) beträgt:



Die Wärmeabsorption bei der Bildung von Acetylen C_2H_2 und Äthylen C_2H_4 erklärt sich daraus, dass die festen Kohlenstoffmoleküle zunächst vergast

und in Atome gespalten werden müssen, um sich mit Wasserstoff vereinigen zu können. Die hierzu nöthige Disgregationswärme beträgt für 12 Gewichtstheile amorpher Kohle wahrscheinlich gegen 39,7 Calorien, für 24 Th. Kohle also 79,4 Cal.; um soviel müssen daher die obigen Bildungswärmen vergrößert werden, um die wahre Bildungswärme (aus gasförmigen Kohlenstoffatomen) der Kohlenwasserstoffe auszudrücken.

Geht man vom Acetylen C_2H_2 aus, so erfolgt seine Umwandlung in Aethylen C_2H_4 und Aethan C_2H_6 unter Wärmentwicklung:



Dem entsprechend verbindet sich Acetylen leicht mit Wasserstoff (in statu nascendi, oder durch Mitwirkung von Platinschwamm oder des Influenzstromes) zu Aethylen und Aethan.

Die Bildungswärmen der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs kommen denen der Wasserstoffverbindungen sehr nahe:

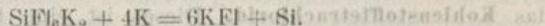


2. Silicium.

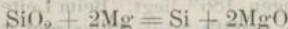
Atom: Si = 28,3.

Das Silicium (Kiesel) ist nächst dem Sauerstoff das in der Natur am meisten verbreitete Element, kommt aber, wegen seiner Affinität zum Sauerstoff, nicht im freien Zustande vor. In Verbindung mit Sauerstoff, als Siliciumdioxid (SiO_2) und in Form kiesel-saurer Salze (der Silicate) bildet es viele Mineralien und fast alle krystallinischen Gebirgsarten.

Im freien Zustande erhielt das Silicium zuerst Berzelius 1823 durch Erhitzen von Kieselfluorkalium (SiF_6K_2) mit metallischem Kalium:



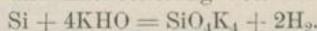
Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wobei das Fluorkalium gelöst wird und das Silicium als ein braunes, glanzloses, amorphes Pulver hinterbleibt. Auch durch Erhitzen von Fluorsilicium (SiF_4) mit Natrium, besonders leicht aber durch Glühen von Quarz (Siliciumdioxid) mit Magnesiumpulver [vgl. Cl. Winkler, Berl. Ber. 23 (1890), 2652]:



lässt sich amorphes Silicium darstellen. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Siliciumdioxid SiO_2 .

Eine andere, von St. Claire Deville entdeckte Modification, das krystallisirte Silicium, erhält man durch Glühen von SiF_6Na_2 mit Aluminium oder mit Natrium und Zink. Das ausgeschiedene Silicium löst sich in dem geschmolzenen Zink auf und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab, die beim Lösen des Zinks in Salzsäure hinterbleiben. In dieser Form bildet das Silicium schwarze,

stark glänzende Octaëder vom spec. Gew. 2,39 und sehr grosser Härte. Beim Glühen an der Luft oder in Sauerstoff wird es nicht oxydirt; von Säuren wird es nicht angegriffen. Kocht man Silicium mit Kali- oder Natronlösung, so löst es sich unter Bildung eines kiesel-sauren Salzes und Entwicklung von Wasserstoff auf:

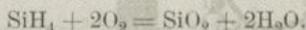


Beim Erhitzen in Chlorgas verbrennt das Silicium zu Chlorsilicium.

Siliciumwasserstoff SiH_4 , das Analogon des Methans CH_4 , entsteht, ähnlich dem Arsen- und Antimonwasserstoff, beim Auflösen einer Legirung von Silicium und Magnesium, die man durch Erhitzen fein gepulverten Quarzes oder Glases mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Magnesiumpulver erhält, in verdünnter Salzsäure:

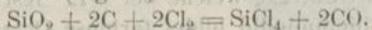


Das entweichende Siliciumwasserstoffgas enthält Wasserstoff beigemengt, besitzt einen unangenehmen Geruch, entzündet sich von selbst an der Luft und verbrennt zu Siliciumdioxid und Wasser:



Ganz reinen, wasserstofffreien Siliciumwasserstoff erhält man durch Erhitzen der in der organischen Chemie abzuhandelnden Verbindung $\text{SiH}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_3$. Derselbe entzündet sich bei gewöhnlichem Druck an der Luft nur beim Erwärmen; wird aber das Gas durch Verminderung des Druckes oder durch Beimengung von Wasserstoff verdünnt, so ist es schon bei gewöhnlicher Temperatur selbstentzündlich. In der Glühhitze zersetzt sich der Siliciumwasserstoff in amorphes Silicium und Wasserstoff. Mit Chlorgas gemengt, entzündet er sich und bildet wahrscheinlich ähnliche Substitutionsproducte, wie das Methan (CH_4). Das reine Siliciumwasserstoffgas verdichtet sich bei -1° und 100 Atmosphären Druck zu einer farblosen Flüssigkeit.

Siliciumchlorid SiCl_4 entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes Silicium oder Siliciummagnesium (s. o.) oder beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Siliciumdioxid und Kohle (Fig. 84, S. 182):



Das Gemenge befindet sich in einem Porzellanrohr, das zur Rothglut erhitzt wird. Das im Kolben entwickelte Chlorgas wird in den beiden Thürmen durch Chlorealcium getrocknet, das Siliciumchlorid in der mit Eiswasser gekühlten Vorlage verdichtet. Während Kohle oder Chlor allein nicht auf Kieselsäure einwirken, wird bei ihrer gleichzeitigen Einwirkung die Reaction durch die sich gegenseitig unterstützenden Affinitäten des Kohlenstoffs zum Sauerstoff und des Chlors zum Silicium hervorgerufen.

Das überdestillirende Chlorsilicium ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,5, die bei 59° siedet. Sie raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäurehydrat und Chlorwasserstoff:

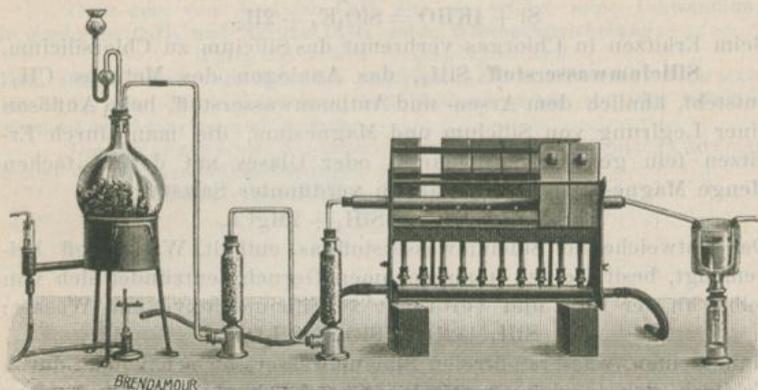
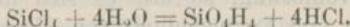


Fig. 84.

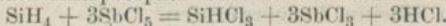
Das Chlorsilicium kann zur Bestimmung des Atomgewichts des Siliciums dienen. Die Analyse ergibt, dass in ihm auf 35,37 Th. Chlor 7,07 Theile Silicium enthalten sind. Nimmt man für dasselbe, der grossen Analogie der Siliciumverbindungen mit den Kohlenstoffverbindungen wegen, die Formel SiCl_4 an, so ist das Atomgewicht des Siliciums = 28,3:

$$\begin{aligned} \text{Si} &= 28,3 \\ \text{Cl}_4 &= 141,48 (= 4 \times 35,37) \\ \text{SiCl}_4 &= 169,78. \end{aligned}$$

Diese Annahme wird durch die Dampfdichte des Siliciumchlorids bestätigt. Dieselbe beträgt 84,9 ($\text{H} = 1$); das Molekulargewicht ist daher $2 \times 84,9 = 169,8$. Da nun der Analyse nach in 169,8 Theilen des Siliciumchlorids 141,5 Th. Chlor enthalten sind, so ist das Atomgewicht des Siliciums = 28,3.

Siliciumbromid SiBr_4 und **Siliciumjodid** SiJ_4 entstehen auf ähnliche Weise wie das Chlorid. Das Bromid ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,8, welche bei -12° fest wird und bei $+153^\circ$ siedet. Das Siliciumjodid bildet farblose Octaëder, schmilzt bei 120° und siedet bei 290° . Durch Wasser werden beide ähnlich dem Chloride zersetzt.

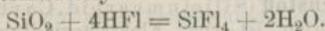
Ausser diesen Verbindungen, die man als Siliciumwasserstoffe SiH_4 betrachten kann, worin aller Wasserstoff durch Halogene ersetzt ist (vgl. S. 179), bestehen noch andere, in denen nur ein Theil des Wasserstoffs ersetzt ist. So entspricht dem vom Methan herstammenden Chloroform (CHCl_3) das Siliciumchloroform SiHCl_3 . Es bildet sich bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor oder Antimonchlorid auf Siliciumwasserstoff:



Ferner beim Erhitzen von Silicium in trockenem Chlorwasserstoffgas; in diesem Falle entsteht ein Gemenge von SiCl_4 und SiHCl_3 , das man durch fractionirte Destillation trennt. Das Siliciumchloroform ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,6, die bei $35-37^\circ$ siedet. Die Dampfdichte beträgt 67,5 ($H = 1$), entsprechend der Molekularformel $\text{SiHCl}_3 = 135,1$. Es raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoff.

Dem Siliciumchloroform sehr ähnlich sind Siliciumbromoform SiHBr_3 und Siliciumjodoform SiHJ_3 , die dem vom Methan her stammenden Bromoform CHBr_3 und Jodoform CHJ_3 entsprechen. Ferner sind die Verbindungen Si_2Cl_6 und Si_2J_6 bekannt, die dem 6-fach gechlorten Aethan C_2Cl_6 entsprechen. Aus allen diesen Verbindungen ergibt sich die volle Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff.

Siliciumfluorid SiFl_4 entsteht bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Siliciumdioxid:



Zu seiner Darstellung erwärmt man ein Gemenge von Fluorcalcium und gestossenem Glas oder Sand (SiO_2) mit Schwefelsäure in einem Sandbade; durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Fluorcalcium entsteht Fluorwasserstoff (S. 68), der auf Siliciumdioxid nach oben angegebener Gleichung einwirkt. Das entwickelte Gas fängt man über Quecksilber auf.

Das Siliciumfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, stark rauchendes Gas. Seine Gasdichte beträgt 3,60 (Luft = 1) oder 52 ($H = 1$), entsprechend der Molekularformel $\text{SiFl}_4 = 104$.

Sehr charakteristisch ist sein Verhalten zu Wasser, wodurch es in Kieselsäure (SiO_3H_2) und Kieselfluorwasserstoff (SiFl_6H_2) zerlegt wird:

$$3\text{SiFl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_3\text{H}_2 + 2\text{SiFl}_6\text{H}_2.$$

Man leitet zu dem Zwecke das nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Fluorsiliciumgas durch eine Glasröhre in ein Gefäß mit Wasser (Fig. 85); gallertartige Kieselsäure scheidet sich aus; der Kieselfluorwasserstoff bleibt im Wasser gelöst. Da durch die ausgeschiedene Kieselsäure die Glasröhre leicht verstopft werden könnte, so lässt man deren Ende in Quecksilber eintauchen. Durch Filtration wird dann

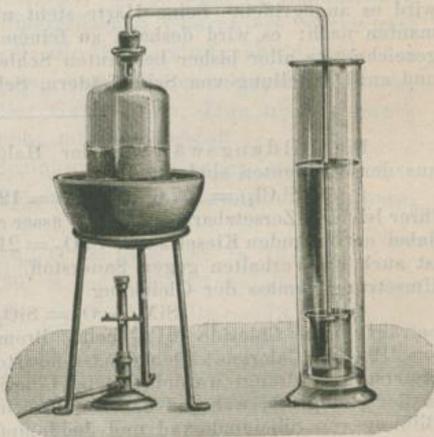


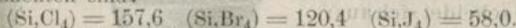
Fig. 85.

die feste Kieselsäure von der wässerigen Lösung des Kieselfluorwasserstoffs getrennt.

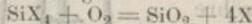
Der **Siliciumfluorwasserstoff** SiF_6H_2 (oder $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{HF}$) ist nur in wässeriger Lösung bekannt; dampft man die Lösung stark ein, so zersetzt er sich in Fluorsilicium und Fluorwasserstoff. Seinem chemischen Verhalten nach ist der Siliciumfluorwasserstoff eine Säure, ähnlich den Halogenwasserstoffsäuren. Die wässerige Lösung röthet blaues Lackmuspapier, löst viele Metalle, sättigt die Basen und bildet mit ihnen Salze, worin 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind. Das Kalium- und das Baryumsalz sind in Wasser unlöslich.

Siliciumkohlenstoff (Siliciumcarbid, Carborundum) SiC . Dieser merkwürdige Körper ist vom Elektrotechniker Acheson entdeckt und von Mühlhäuser 1892 chemisch untersucht worden. [Zeitschr. anorg. Chem. V (1894) 104; vergl. auch O. N. Witt, Die chemische Industrie auf der columbischen Weltausstellung zu Chicago; (Berlin 1894) pag. 124]. Bei Reduction der Oxyde sowohl der Metalle wie einiger Metalloxyde durch Kohle bei den hohen Temperaturen eines elektrischen Ofen bilden sich, wie namentlich aus Versuchen von Moissan hervorgeht, sog. Carbide, Verbindungen von Metall oder Metalloxyd mit Kohlenstoff nach festen Verhältnissen. Wir werden auf solche Carbide, die sich durch ihre Beständigkeit selbst bei den höchsten uns erreichbaren Temperaturen auszeichnen, bei Besprechung der Metalle zurückkommen. Das Carborundum bildet sich, wenn ein Gemenge von Sand, Coaks und Kochsalz als Flussmittel im elektrischen Ofen auf ca. 3500° erhitzt werden: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$. Es bildet grünlänzende Krystalle vom spec. Gew. 3,22, ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und selbst durch Sauerstoff nur schwer verbrennbar. Durch schmelzende kaustische und kohlen-saure Alkalien wird es angegriffen. Seine Härte steht nur der des Borcarbid's und Diamanten nach; es wird deshalb, zu feinem Mehle zerstampft, als das ausgezeichnetste aller bisher bekannten Schleifmittel, an Stelle von Smirgel und zur Darstellung von Schleifrädern, Schleifsteinen u. s. w. verwendet.

Die Bildungswärmen der Halogenverbindungen des Silicium aus den Elementen sind:



Ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Wasser entspricht die Bildungswärme der dabei entstehenden Kieselsäure: $\text{SiO}_2 = 219,0$ Cal. Sehr bemerkenswerth ist auch ihr Verhalten gegen Sauerstoff. Die Wärmeentwicklung bei der Umsetzung gemäss der Gleichung



beträgt beim Chloride 61,4, beim Bromide 98,6, beim Jodide 161,0 (= 219 - 58) Calorien. Demgemäss müssten aus ihnen die Halogene durch Sauerstoff verdrängt werden. Beim Chloride und Bromide geschieht das in der Rothgluth, während das Jodid sich von selbst an der Luft unter Bildung von Siliciumdioxyd und Joddampf entzündet.

Zu derselben Gruppe wie Kohlenstoff und Silicium gehören ihrem chemischen Charakter nach das **Zinn**, $\text{Sn} = 118,8$, und das erst 1886 entdeckte **Germanium**, $\text{Ge} = 72,3$. Diese stehen zu jenen Elementen in derselben Beziehung, wie Arsen und Antimon zu den anderen Elementen der Stickstoffgruppe, — was auch durch die Atomgewichte zum Ausdruck kommt:

$\text{N} = 14,01$ $\text{P} = 30,96$ $\text{As} = 74,9$ $\text{Sb} = 119,6$

$\text{C} = 11,97$ $\text{Si} = 28,3$ $\text{Ge} = 72,3$ $\text{Sn} = 118,8$.

Germanium und Zinn bilden, gleich dem Kohlenstoff und Silicium, mit 4 Atomen der Halogene flüchtige Verbindungen, wie GeCl_4 und SnCl_4 ; ebenso bilden sie mit Sauerstoff Dioxyde, GeO_2 und SnO_2 , die gleich dem Siliciumdioxyd SiO_2 die Eigenschaften von Säuren besitzen. Dagegen vermögen sie sich nicht mit Wasserstoff zu flüchtigen Verbindungen zu verbinden und unterscheiden sich hierdurch deutlich von den wirklichen Metalloïden. Wir werden daher Germanium und Zinn zugleich mit ihrem höheren Analogon, dem Blei, bei den Metallen abhandeln.

Im Vorhergehenden haben wir 4 Gruppen von Elementen betrachtet, die alle sogenannten Metalloïde (mit Ausnahme des Bors) umfassen. In jeder Gruppe zeigen die letzten Glieder mit den höchsten Atomgewichten schon deutlich metallische Eigenschaften; dies tritt namentlich bei Germanium, Zinn, Antimon und Arsen in freiem Zustande hervor. Auch krystallisirtes Selen und Tellur haben ein metallisches Aussehen; endlich besitzt auch das Jod metallischen Glanz. Mit der Zunahme des metallischen Charakters verringert sich die Affinität zum Wasserstoff; die Wasserstoffverbindungen des Jods, Tellurs, Antimons und Arsens sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in ihre Bestandtheile; Germanium, Zinn und Wismuth endlich vereinigen sich nicht mehr mit Wasserstoff.

Die bemerkenswerthen Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente der 4 Gruppen sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

$\text{C} = 11,97$ $\text{N} = 14,01$ $\text{O} = 15,96$ $\text{F} = 19,0$

$\text{Si} = 28,3$ $\text{P} = 30,96$ $\text{S} = 31,98$ $\text{Cl} = 35,37$

$\text{Ge} = 72,3$ $\text{As} = 74,9$ $\text{Se} = 78,9$ $\text{Br} = 79,76$

$\text{Sn} = 118,8$ $\text{Sb} = 119,6$ $\text{Te} = 125$ $\text{J} = 126,53$.

Wir werden auf diese Verhältnisse später, bei der Darlegung des periodischen Systems der Elemente, näher eingehen.

Die Werthigkeit der Elemente. Die chemische Struktur.

Jedes von den Elementen der Halogengruppe gibt mit Wasserstoff nur eine einzige Verbindung, den Halogenwasserstoff. Bei den Elementen der drei anderen bisher besprochenen Gruppen finden wir diese Einfachheit nur ausnahmsweise wieder. So sind uns vom Sauerstoff und vom Schwefel je zwei Verbindungen mit Wasserstoff bekannt geworden: H_2O und H_2O_2 , H_2S und H_2S_2 ; beim Phosphor und Stickstoff sind die Wasserstoffverbindungen noch zahlreicher, und beim Kohlenstoff endlich treffen wir Wasserstoffverbindungen in unübersehbarer Menge. Aus dieser auf den ersten Blick verwirrenden Mannigfaltigkeit gelangen wir zu sehr einfachen Verhältnissen, wenn wir uns auf die wasserstoffreichsten Verbindungen jedes Metalloids beschränken, auf die Verbindungen, worin die Fähigkeit des Metalloids, sich mit Wasserstoff zu vereinigen, das höchste Maass erreicht hat. Wir haben dann nur die folgenden Wasserstoffverbindungen zu berücksichtigen, die wieder gruppenweise zusammengefasst sind:

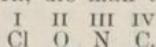
CH_4	NH_3	OH_2	FIH
SiH_4	PH_3	SH_2	ClH
—	AsH_3	SeH_2	BrH
—	SbH_3	TeH_2	JH

Von allen den vielen Hunderten der uns bekannten Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff enthält, ausser dem Methan CH_4 , jede auf je 1 Atom Kohlenstoff weniger wie 4 Atome Wasserstoff; der nach dem Methan an Wasserstoff reichste Kohlenwasserstoff ist das Aethan, C_2H_6 ; es enthält auf 1 Atom Kohlenstoff nur 3 Atome Wasserstoff. Aehnliches gilt für die anderen dreizehn oben zusammengestellten Wasserstoffverbindungen.

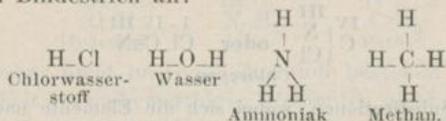
In jeder der vier Gruppen vermindert sich stufenweise mit steigendem Atomgewicht die Affinität der Elemente zum Wasserstoff. Dennoch ist die Zahl der Wasserstoffatome, die mit einem Atome des andern Elements verbunden sind, für jede Gruppe eine bestimmte. Wir müssen daher einem jeden Elemente die Eigenschaft zuschreiben, auch im günstigsten Falle nicht mehr wie diese Anzahl von Wasserstoffatomen aufzunehmen. Man nennt dies seine Valenz oder Werthigkeit (Atomigkeit). Wasserstoff gegenüber sind die Elemente der Fluorgruppe einwerthig oder monovalent, die Elemente der Sauerstoffgruppe zweiwerthig oder bivalent, der Stickstoff und die ihm gleichenden Elemente drei-

werthig, der Kohlenstoff und das Silicium endlich sind vierwerthige Elemente. Wir bestimmen demnach die Werthigkeit dieser Elemente durch die grösste Zahl von Wasserstoffatomen, womit sich ein Atom derselben zu verbinden vermag. Man sagt wohl auch, die Halogene, die sich mit einem Atom Wasserstoff verbinden, besitzen je eine Affinitätseinheit; der Sauerstoff, der zwei Wasserstoffatome zu binden vermag, besitzt zwei Affinitätseinheiten u. s. w.

Die Werthigkeit der Elemente bezeichnet man häufig durch Striche oder römische Ziffern, die man über das Atomzeichen setzt:

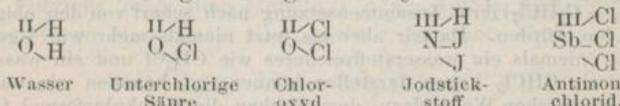


Die gegenseitige Bindung zweier Affinitätseinheiten deutet man durch einen Bindestrich an:

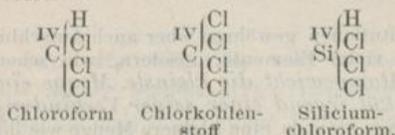


In diesen Formeln stellen die Atome des Sauerstoffs, des Stickstoffs, des Kohlenstoffs — überhaupt der mehrwerthigen Elemente —, gleichsam die Kerne vor, woran sich die Wasserstoffatome lagern; ihre Valenzeinheiten sind gleichsam die Angriffspunkte für die Valenzeinheit des Wasserstoffs.

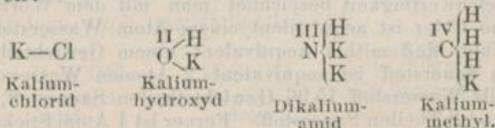
In diesen Molekülen können nun die Wasserstoffatome durch andere Elemente ersetzt oder substituirt werden (S. 179). Hierbei ersetzen die einwerthigen Halogenatome je ein Wasserstoffatom:



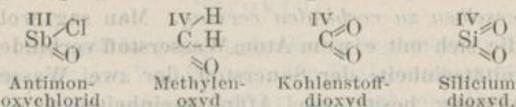
Anstatt der Bindestriche bedient man sich auch in nachstehender Weise der Klammern:



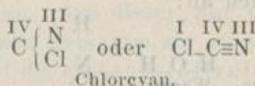
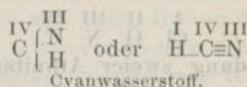
Durch Ersatz des Wasserstoffs in den genannten Wasserstoffverbindungen durch das einwerthige Metall Kalium erhält man die Verbindungen:



Die zweiwerthigen Elemente, wie Sauerstoff und Schwefel, ersetzen in den Wasserstoffverbindungen zwei Atome Wasserstoff, in den Halogenverbindungen zwei Atome Halogen:



Der dreiwerthige Stickstoff endlich kann 3 Atome Wasserstoff oder Halogen vertreten:



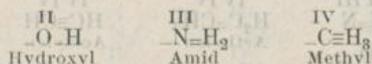
In diesen Substitutionen, wobei sich die Elemente nach ihrer Werthigkeit Atom für Atom vertreten, haben wir ein Mittel, die aus den Gasdichten erschlossenen Molekulargewichte auf rein chemischem Wege zu prüfen. Aus dem Methan, dessen Molekül der Gasdichte zufolge durch die Formel CH_4 dargestellt werden muss, erhalten wir, indem wir seinen Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzen, die vier Verbindungen CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , deren Zusammensetzung durch die Analyse bestimmt worden ist. Wäre das Molekül des Methans durch eine grössere Formel, etwa durch C_2H_8 auszudrücken, so müssten bei der Chlorirung nicht blos 4, sondern 8 verschiedene gechlorte Methane entstehen: $\text{C}_2\text{H}_7\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$ u. s. w. von denen sich vier ($\text{C}_2\text{H}_7\text{Cl}$ — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$ — $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_5$ — C_2HCl_7) ihrer Zusammensetzung nach scharf von den obigen unterscheiden würden. Da wir aber bis jetzt niemals mehr wie 4 gechlorte Methane, niemals ein wasserstoffreicheres wie CH_3Cl und ein wasserstoffärmeres wie CHCl_3 haben darstellen können, so kommen wir auch auf diesem chemischen Wege dazu, dem Methan die Molekularformel CH_4 zuzuschreiben. Diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung lässt sich auch häufig dann noch benutzen, wenn sich die Gasdichte nicht feststellen lässt.

Diese Substitutionen gewähren aber auch Aufschluss über die Grösse der Atomgewichte vieler Elemente, insofern, wie schon mehrmals betont worden ist, *das Atomgewicht die kleinste Menge eines Elementes ist, die sich im Molekül irgend einer seiner Verbindungen findet*. Wenn wir nun finden, dass niemals eine kleinere Menge wie 35,37 Gewichtstheile Chlor (Wasserstoff = 1) in ein Molekül substituierend eintritt, so müssen wir annehmen, dass durch diese Zahl das auf Wasserstoff als Einheit bezogene Atomgewicht des Chlors auszudrücken ist.

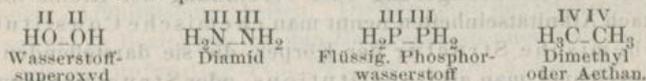
Die Gleichwerthigkeit bezeichnet man mit dem Worte Aequivalenz. 1 Atom Chlor ist aequivalent einem Atom Wasserstoff; 35,37 Gewichtstheile Chlor sind mithin aequivalent einem Gewichtstheile Wasserstoff. 1 Atom Sauerstoff ist aequivalent 2 Atomen Wasserstoff; folglich 2 Gewichtstheile Wasserstoff 15,96 Gewichtstheilen Sauerstoff, oder 1 Theil Wasserstoff rund 8 Theilen Sauerstoff. Ferner ist 1 Atom Stickstoff, oder 14

Theile, aequivalent 3 Atomen oder 3 Theilen Wasserstoff; 1 Theil Wasserstoff ist daher aequivalent $\frac{14}{3} = 4,66$ Theilen Stickstoff u. s. w. Diese, einem Gewichtstheile Wasserstoff gleichwerthigen Mengen nennt man Verbindungs- oder Aequivalentgewichte; man gebrauchte sie früher statt der Atomgewichte (vergl. S. 74 und 75). Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, sind die Aequivalentgewichte mehrwerthiger Elemente Theile der Atomgewichte, die den Valenzeinheiten der Atome entsprechen.

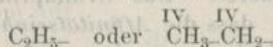
Wenn mithin die Werthigkeit der Elemente in Beziehung zum Wasserstoff (wie auch zu den anderen Elementen) eine bestimmte Grösse hat, so tritt die Frage heran, was sich ergeben wird, wenn man den gesättigten Molekülen, z. B. dem Wasser H_2O , dem Ammoniak NH_3 , dem Methan CH_4 , ein Atom Wasserstoff entzieht. Die dadurch erhaltenen Gruppen oder Reste:



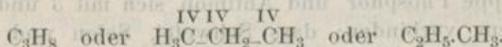
werden offenbar nicht im freien Zustande bestehen können, da eine Affinitätseinheit des mehrwerthigen Elementes nicht gesättigt ist. Im freien Zustande ausgeschieden, werden daher solche Gruppen (ähnlich den elementaren Atomen) sich mit den freien Affinitätseinheiten vereinigen und zu complicirteren Körpern zusammentreten. So entstehen z. B. die Körper:



Zu einer derartigen Vereinigung ist namentlich der Kohlenstoff geneigt. Entzieht man dem Dimethyl oder Aethan C_2H_6 ein Atom Wasserstoff, so hinterbleibt die „Aethyl“ genannte Gruppe:

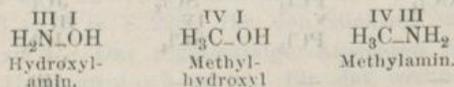


worin eine Kohlenstoffaffinität nicht gesättigt ist; dieselbe kann sich abermals mit einer Methylgruppe CH_3 vereinigen. Es entsteht so der Körper



Durch Fortsetzung dieser gleichsam kettenartigen Bindung der Kohlenstoffatome erhält man eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen (C_4H_{10} , C_5H_{12} u. s. w.) von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} (vgl. S. 172).

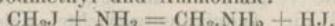
Es vereinigen sich aber nicht nur gleichartige Reste oder Gruppen, sondern auch ungleichartige:



Man bewirkt derartige Vereinigungen gewöhnlich vermittelt doppelter Umsetzung. So entsteht das Methylhydroxyl (Holzgeist) durch Einwirkung von Jodmethyl (CH_3J) auf Silberhydroxyl (AgOH):



das Methylamin aus Jodmethyl und Ammoniak:



Das Dimethyl entsteht durch Einwirkung von Natrium auf Jodmethyl:

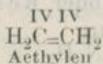


Indem das Natrium das Jod entzieht, setzt es die Methylgruppen in Freiheit, die sich dann mit einander verbinden.

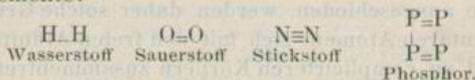
Ferner können zwei mehrwerthige Atome sich auch mit je zwei und je drei Affinitäten vereinigen (doppelte und dreifache Bindung):



Stickoxydul.

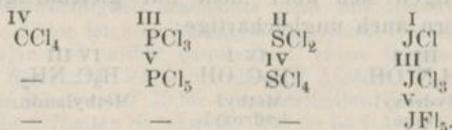


Durch Vereinigung gleichartiger Atome entstehen derart die Moleküle der Elemente:



Die Aneinanderlagerung oder Verbindung der Atome im Molekül nach Affinitätseinheiten nennt man chemische Constitution oder chemische Structur der Körper; die sie darstellenden Formeln bezeichnet man als Constitutions- oder Structurformeln. Natürlich wird durch die chemische Structur nicht die wirkliche Lagerung der Atome im Raume dargestellt; darüber wissen wir auch jetzt noch nichts Sicheres. Das Grundprincip der chemischen Structur besteht darin, dass die *Affinitätseinheit eines Atomes sich mit einer Affinitätseinheit eines anderen Atomes bindet*.

Diese einfachen Verhältnisse werden jedoch durch folgende Umstände verwickelt. Wir sahen, dass unter den Elementen der Stickstoffgruppe Phosphor und Antimon sich mit 3 und 5 Atomen eines Halogens verbinden; dass Schwefel, Selen und Tellur mit 2 und mit 4 Atomen Chlor oder Brom zusammentreten; dass das Jod mit 1 und mit 3 Atomen Chlor und mit 5 Atomen Fluor sich vereinigt. Nur die vierwerthigen Elemente Kohlenstoff und Silicium vermögen, wie 4 Atome Wasserstoff, so auch nicht mehr als 4 Atome der Halogene zu binden:



Es ergibt sich hieraus, dass die Elemente (mit Ausnahme des Kohlenstoffs und Siliciums) den Halogenen gegenüber nicht die gleiche constante Werthigkeit äussern, wie gegenüber Wasserstoff. Phosphor und seine Verwandten erscheinen 3- und 5-werthig, die Elemente der Schwefelgruppe 2- und 4-werthig, das Jod erscheint 1-, 3- und 5-werthig.

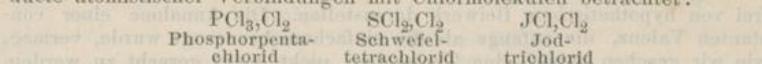
Diese höhere Werthigkeit der Metalloide äussert sich noch deutlicher und allgemeiner in den Sauerstoffverbindungen. Wir kennen vom Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor und Jod folgende Sauerstoffverbindungen, die zum Theil den Sauerstoffverbindungen der andern Glieder der betreffenden Gruppe völlig entsprechen:

II	I	III	I
CO	N ₂ O	S ₂ O ₃	Cl ₂ O
IV	II	IV	IV
CO ₂	NO	SO ₂	ClO ₂
—	III	VI	V
—	N ₂ O ₃	SO ₃	J ₂ O ₅
—	IV	VII	—
—	NO ₂	S ₂ O ₇	—
—	V	—	—
—	N ₂ O ₅	—	—

Die Werthigkeit des Jods und Stickstoffs erreicht hier 5, die des Schwefels 7 Affinitätseinheiten. Die Elemente der Stickstoffgruppe sind sowohl in Beziehung zu den Halogenen als auch zum Sauerstoff nicht mehr als fünfwerthig (PCl₅, PFl₅, SbCl₅). Der Kohlenstoff endlich äussert sowohl zum Wasserstoff als zum Chlor und Sauerstoff nicht mehr als vier Affinitätseinheiten. Noch deutlicher treten diese Verhältnisse, wie wir sehen werden, bei den Hydroxyderivaten der Oxyde, bei den Säuren auf.

Wir schliessen daher, dass die Valenz nicht eine den Elementen an und für sich zukommende Eigenschaft ist, sondern dass sie abhängig ist von der Natur der sich mit einander verbindenden Elemente und von den äusseren Umständen, worunter dies stattfindet. Im Allgemeinen kann man zweierlei Werthigkeiten unterscheiden: die Wasserstoffwerthigkeit und die Halogen- oder Sauerstoffwerthigkeit. Die Wasserstoffwerthigkeit ist für alle Elemente eine constante: für Cl=1, für O=2, für N=3, für C=4. Gegenüber Chlor und Sauerstoff erweisen sich die meisten Elemente von wechselnder Valenz; und zwar ändert sie sich, wie aus den oben angegebenen Formeln ersichtlich, für Elemente der Chlorgruppe von 1 zu 4 zu 5; für Elemente der Schwefelgruppe von 4 zu 6 und von 3 zu 7 (s. S. 223); für den Stickstoff von 1 zu 3 zu 5 und von 2 zu 4. Das regelmässige Ansteigen der Maximalvalenz von C=4 zu J=5 spricht für das wirkliche Stattfinden

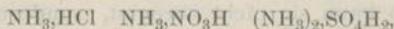
kularaffinitäten. So werden die Körper PCl_5 , SCl_4 , JCl_3 als Additionsproducte atomistischer Verbindungen mit Chlormolekülen betrachtet:



Einen Beweis dafür, dass diese Verbindungen anders gebaut seien als die wahren Atomverbindungen, sah man darin, dass beim Uebergang in Dampfform in einfachere Verbindungen zerfallen; die Molekularverbindungen sollten nicht in Dampfform bestehen können. Wir sahen aber, dass die Zersetzung der Moleküle PCl_5 , SCl_4 nur eine allmähliche, mit der Temperatur zunehmende ist, und dass sie bei niedrigeren Temperaturen unzersetzt verdampfen (vgl. Seite 157). Auch wahre Atomverbindungen, wie SO_4H_2 und NO_3H , zersetzen sich häufig bei ihrer Vergasung in einfachere Moleküle (vgl. Schwefelsäure).

Besonders beweisend für die Fünfwerthigkeit des Phosphors ist das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Phosphorptafluorid PF_5 ; auch das Jod bildet ein flüchtiges Pentafluorid JF_5 . Bemerkenswerth ist, dass die Metalloide mit den niedrigeren Halogenen (Fluor und Chlor) beständigere und höhere Verbindungen geben als mit Brom und Jod, die ein grösseres Atomgewicht besitzen (vgl. Seite 159). Die Annahme, dass auch Molekularverbindungen in Gasform bestehen können, würde ihre Unterscheidung von den atomistischen Verbindungen zu einer rein willkürlichen, nicht in der Natur der Körper selbst liegenden stempeln. Es bestehen aber auch andere dampfförmige Verbindungen, die sich keineswegs als molekulare auffassen lassen. So bildet das gewöhnlich 4- oder 6-werthige Wolfram (WCl_6 , WOCl_4) ein dampfförmiges Pentachlorid WCl_5 , und ebenso das dem Wolfram ähnliche Molybdän das Pentachlorid MoCl_5 . Ferner liefert das meist fünfwerthige Vanadin (VdOCl_3) ein dampfförmiges Tetrachlorid VdCl_4 .

Die Salze des Ammoniaks werden nach der Lehre von der constanten Valenz nicht als Ammoniumverbindungen (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ — Seite 144), sondern als Additionsproducte von Ammoniak mit Säuren aufgefasst:



wodurch die Aehnlichkeit derselben mit den Metallsalzen als eine räthselhafte erscheint. Auch lassen sich die Eigenschaften vieler Verbindungen,

wie POCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{S.OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N.OH}$ und anderer bei Annahme constanter Valenz nicht deuten. Das Dasein des Kaliumpermanganats MnO_4K ist mit einer constanten 2- oder 4-Werthigkeit des Mangans gleichfalls nicht vereinbar.

Freilich lässt sich bis jetzt der Annahme von Molekularadditionen noch nicht ganz entziehen, namentlich für die sogenannten Krystallwasserverbindungen; es besteht aber das mit Erfolg angebahnte Bestreben, alle solche Verbindungen aus der höhern Valenz der Elemente abzuleiten. Während mithin die Lehre von der constanten Valenz nur die sogenannten atomistischen Verbindungen zusammenfasst, zieht die erweiterte Valenzlehre auch alle andern in den Kreis der Verallgemeinerung.

Vor allem jedoch müssen wir bedenken, dass das Wesen der chemischen Bindung und die Ursache der Werthigkeit der Atome uns gänzlich unbekannt sind, und dass daher weder die Annahme einer wechselnden noch einer constanten Valenz eine letzte Erklärung bildet. Unsere

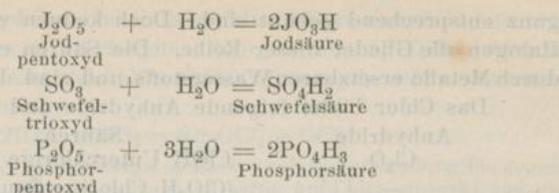
Aufgabe wird sich daher darauf beschränken müssen, die wechselnden Verbindungsverhältnisse den Thatsachen getreu entsprechend und möglichst frei von hypothetischem Beiwerk darzustellen. Die Annahme einer constanten Valenz, die anfangs als die einfachere bevorzugt wurde, vermag, wie wir gesehen haben, den Thatsachen nicht mehr gerecht zu werden. Dagegen schmiegt sich die Annahme einer wechselnden Valenz allen Thatsachen vollkommen an; sie ist der einfachste Ausdruck derselben. Ueberdies zeigen eine ähnlich wechselnde Valenz, wie die Atome der Elemente, gewisse Kohlenwasserstoffradicale. Durch Austritt von Wasserstoff aus den Grenzkohlenwasserstoffen entstehen Radicale oder Gruppen von wachsender Werthigkeit; aus C_2H_6 z. B. C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 , C_2H_2 . Die Gruppe C_2H_2 verhält sich aber sowohl 2- wie 4-werthig, die Gruppe C_2H_3 1- und 3-werthig. Sehr wahrscheinlich sind auch die chemischen Elementaratome, gleich diesen Radicalen, noch zusammengesetzter Natur.

Die oben dargelegten Grundsätze der Lehre von der chemischen Structur äussern sich am deutlichsten und am gesetzmässigsten an den Verbindungen des Kohlenstoffs. Die Constitution der unzähligen Kohlenstoffverbindungen erklärt sich aus der Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome und ihrer Fähigkeit, sich mit einzelnen Affinitätseinheiten untereinander zu binden. In den andern, sogenannten anorganischen Verbindungen sind die Valenz- und Structurverhältnisse verwickelter und unbekannter; aber auch hier äussern sich jetzt schon so viele Regelmässigkeiten, dass dadurch das thatsächliche Material bedeutend vereinfacht und übersichtlicher wird. Die Lehre von der Valenz und Structur ist der erste Versuch, die dem Gesetze der multiplen Proportionen zu Grunde liegenden Thatsachen auf Eigenschaften der Elementaratome zurückzuführen. Da diese Theorie nur thatsächliche Verhältnisse zusammenfasst, so kann sie nicht verneint, sondern nur weiter entwickelt werden.

Die Grundbegriffe der Theorie der Atomigkeit und Structur sind von August Kekulé aufgestellt worden (1857—1859). Diese Theorie bildet eine Verdeutlichung und einen weitern Ausbau der Gerhardt'schen Typentheorie, der die Idee der verschiedenen Valenz der Atome unentwickelt zu Grunde lag.

Sauerstoffverbindungen der Metalloide.

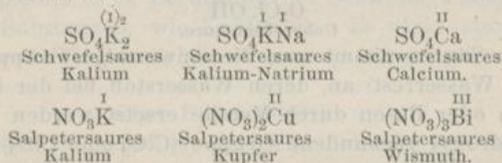
Fast alle Sauerstoffverbindungen der Metalloide sind säurebildender Natur; bei der Vereinigung mit Wasser geben sie Säuren.



Andrerseits können diese Oxyde durch Entziehung der Elemente des Wassers aus den Säuren dargestellt werden; man bezeichnet sie daher gewöhnlich als Anhydride der entsprechenden Säuren: J_2O_5 als Jodsäure-anhydrid, SO_3 als Schwefelsäure-anhydrid, P_2O_5 als Phosphorsäure-anhydrid u. s. w.

Wenn in den Säuren Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird, entstehen Salze. Je nach der Zahl der durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome unterscheidet man einbasische, zweibasische, dreibasische, mehrbasische Säuren.

Wie die Metalloide, so sind auch die Metalle verschiedenwerthig; die einwerthigen Metalle (Natrium, Kalium, Silber) ersetzen je ein Wasserstoffatom, die mehrwerthigen ersetzen mehrere Wasserstoffatome. Die mehrwerthigen Metalle können daher mehrere Säurereste binden. Hieraus erklärt sich die Bedeutung z. B. folgender chemischer Formeln:



Anstatt der eben angewandten Benennungen für die Salze gebraucht man häufig auch andere, aus dem Lateinischen abgeleitete. So heissen die Salze der Schwefelsäure Sulfate (z. B. Kaliumsulfat SO_4K_2); die Salze der Salpetersäure — Nitrate (z. B. Natriumnitrat NO_3Na); die der Phosphorsäure — Phosphate, u. s. w. Die Zeichen der Metalle können entweder vor oder hinter die Zeichen der Metalloide gesetzt werden: K_2SO_4 oder SO_4K_2 ; durch die zweite Schreibart will man gewöhnlich andeuten, dass das Metall mit dem Sauerstoff in Bindung steht.

1. Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Mit Ausnahme des Fluors können die Halogene Chlor, Brom und Jod mit Sauerstoff Anhydride und Säuren bilden, die einander

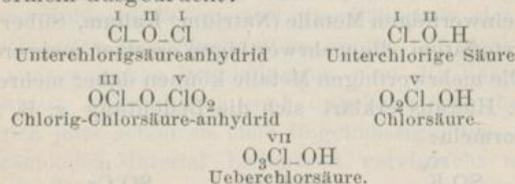
ganz entsprechend gebaut sind. Doch kennen wir nicht für jedes Halogen alle Glieder dieser Reihe. Die Säuren enthalten ein Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs und sind daher einbasisch.

Das Chlor bildet folgende Anhydride und Säuren:

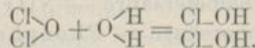
Anhydride	Säuren
Cl ₂ O	ClOH Unterchlorige Säure
—	(ClO ₂ H Chlorige Säure)
Cl ₂ O ₄	ClO ₃ H Chlorsäure
—	ClO ₄ H Ueberchlorsäure.

Der Körper Cl₂O₄ ist als ein gemischtes Anhydrid der Chlorsäure und der chlorigen Säure zu betrachten; die chlorige Säure selbst ist nicht in freiem Zustande, sondern in Form von Salzen beständig. Auch die Anhydride der Säuren ClO₂H, ClO₃H und ClO₄H, denen die Formeln Cl₂O₃, Cl₂O₅ und Cl₂O₇ zukommen, sind nicht bekannt.

Die chemische Structur dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



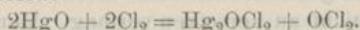
In den Säuren nimmt man die einwerthige Gruppe OH (Hydroxyl oder Wasserrest) an, deren Wasserstoff bei der Einwirkung von Metallen oder Basen durch Metalle ersetzt werden kann. Die mit dem Hydroxyl verbundene Gruppe (ClO₂ oder ClO₃) nennt man Säurerest oder Säureradical. In den Anhydriden der einbasischen Säuren sind zwei Säureradicalc durch ein Sauerstoffatom gebunden; bei der Einwirkung von Wasser zerfallen sie in 2 Moleküle Säure:



Die Salze der Ueberchlorsäure werden *Hyperchlorate* oder *Perchlorate* genannt, die der Chlorsäure — *Chlorate*, die der chlorigen Säure — *Chlorite*, die der unterchlorigen Säure — *Hypochlorite**) .

*) Die officinelle latinisirte Bezeichnung der Arzneimittel und pharmaceutischen Präparate weicht leider in vielen Fällen von der chemischen ab. So ist z. B. das Kalium chloratum des Arzneibuches nicht etwa Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium KClO₃), sondern Chlorkalium (Kaliumchlorid, KCl); das Chlorat führt den officinellen Namen Kalium chloricum. Da diese latinisirte Bezeichnung nicht international, sondern nur in Deutschland gebräuchlich ist, so fehlt ihr jede Daseinsberechtigung.

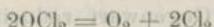
Chlormonoxyd Cl_2O , oder **Unterchlorigsäure-anhydrid** entsteht beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über gefälltes, durch Eis oder kaltes Wasser gekühltes Quecksilberoxyd, neben braunem Quecksilberoxychlorid:



Das gefällte Quecksilberoxyd muss vor seiner Verwendung bis gegen 300° erhitzt worden sein, da es sonst zu heftig auf Chlor einwirkt und an Stelle von Chloroxyd fast nur Sauerstoff entsteht. Rothcs Quecksilberoxyd wird von Chlor nur sehr träge angegriffen.

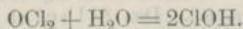
Das entweichende Gas wird durch eine gebogene, mit einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium gekühlte Glasröhre geleitet, in der es sich zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet, die bei $+5^\circ$ siedet. Das gasförmige Chloroxyd ist gelblich braun gefärbt, besitzt einen äusserst unangenehmen Geruch und greift die Athmungswerkzeuge stark an. Seine Gasdichte beträgt 43,35 ($\text{H}=1$), entsprechend der Molekularformel $\text{Cl}_2\text{O} = 86,7$.

Das gasförmige oder flüssige Chloroxyd ist sehr unbeständig und explosiv. Beim Erhitzen, in Berührung mit einer Flamme und durch den electricchen Funken zersetzt es sich mit Detonation in Sauerstoff und Chlor:

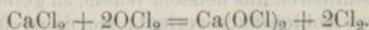


2 Volum 1 Volum 2 Volum.

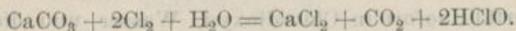
Ebenso explodirt es in Berührung mit Schwefel, Phosphor und organischen Substanzen, wie Kautschuk. Es wirkt stark oxydirend und bleichend. Es löst sich in Wasser zu wässriger unterchloriger Säure:



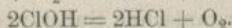
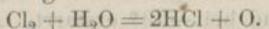
Ueber poröses Chlorcalcium geleitet, bildet es unterchlorigsauren Kalk und Chlor:



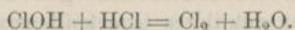
Unterchlorige Säure ClOH ist nur in wässriger Lösung bekannt. Man erhält eine solche durch Einleiten von Chlor in Wasser, worin frisch gefälltes Quecksilberoxyd oder Kreidepulver fein vertheilt ist:



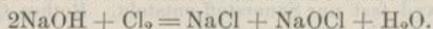
Die Lösung kann destillirt werden. Die concentrirte Lösung ist gelb gefärbt und zersetzt sich leicht im Licht. Sie wirkt stark oxydirend und bleichend. Die bleichende Wirkung der unterchlorigen Säure, die auf der Ausscheidung von Sauerstoff im Entstehungszustande beruht, ist doppelt so gross, als die des freien Chlors, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



Durch Salzsäure wird die unterchlorige Säure in Chlor und Wasser zerlegt:



Die unterchlorige Säure ist eine sehr schwache Säure, welche kohlen-saure Salze nicht zu zersetzen vermag. Man erhält ihre Salze (Bleichsalze, siehe Chlorkalk) neben den Chloriden durch Einwirkung von Chlor in der Kälte auf starke Basen:



Beim Erhitzen der Lösungen dieser Salze mit verdünnter Salpetersäure destillirt die freie Säure über.

Schüttelt man die wässrige Lösung der unterchlorigen Säure mit Quecksilber, so entsteht ein gelb-brauner Niederschlag von Quecksilberoxychlorid HgO.HgCl_2 , der sich in Salzsäure löst (Salze der unterchlorigen Säure bilden HgO). Dieses Verhalten dient zur Unterscheidung der unterchlorigen Säure von Chlor, das unter denselben Bedingungen das in Salzsäure unlösliche Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 bildet (Reaction von Wolters).

Chlortrioxyd $\text{Cl}_2\text{O}_3 = (\text{ClO})_2\text{O}$, das Anhydrid der chlorigen Säure (S. 196), und die freie Chlorige Säure $\text{ClO}_2\text{H} = \text{ClO.OH}$ sind nicht bekannt. Man glaubte früher, dass das Chlortrioxyd durch Reduction von Chlorsäure entstehe, wenn man Kaliumchlorat KClO_3 durch Salpetersäure bei Gegenwart reducirender Substanzen (wie Arsentrioxyd, Zucker und Weinsäure) zerlegt. Hierbei bildet sich jedoch nicht Chlortrioxyd, sondern Chlordioxyd ClO_2 , gemengt mit etwas Chlor und Sauerstoff.

Die Salze der chlorigen Säure, wie Kaliumchlorit ClO_2K , entstehen neben chlorsauren Salzen durch Umsetzung der wässrigen Lösung von Chlordioxyd mit Alkalien (s. u.). Das Silbersalz ClO_2Ag und das Bleisalz $(\text{ClO}_2)_2\text{Pb}$ werden aus der wässrigen Lösung der Alkalisalze durch Silbernitrat und Bleiacetat gefällt, sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisiren aus heissem Wasser in gelbgrünen Schuppen. Sie werden schon durch Kohlensäure zerlegt; die dabei freiwerdende Chlorige Säure zersetzt sich sofort.

Chlordioxyd ClO_2 oder **Chlortetroxyd** Cl_2O_4 , früher Unterchlorsäure genannt, entsteht bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Kaliumchlorat in der Kälte; die hierbei zuerst entstehende Chlorsäure zerfällt sofort in Chlordioxyd, Wasser und die beständige Ueberchlorsäure: $3\text{ClO}_3\text{H} = \text{Cl}_2\text{O}_4 + \text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Man gewinnt Chlordioxyd am besten (gemengt mit Kohlendioxyd CO_2), wenn man zu einem Gemenge von Kaliumchlorat mit Oxalsäure Schwefelsäure, die mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist, hinzufügt. Bei gelindem Erwärmen entweicht ein gelbgrünes Gas, das in einer Kältemischung sich zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet, die bei $9,9^\circ$ siedet (unter 740 mm Druck) und bei -79° erstarrt. Aus einem Glasgefäße, bei Abwesenheit organischer Substanzen, kann das flüssige

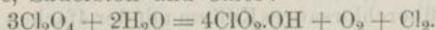
Chlordioxyd aus einem 30° warmen Wasserbade unzersetzt destillirt werden. Bei stärkerem Erwärmen finden leicht heftige Explosionen statt, so dass man, ohne die nöthigen Vorsichtsmassregeln, stets vermeiden muss, Kaliumchlorat mit Schwefelsäure zu übergiessen. Das flüssige, wie auch das gasförmige Chlordioxyd explodirt sehr leicht, namentlich bei Berührung mit organischen Substanzen und beim Erhitzen, nicht aber durch Sonnenlicht.

Gefahrlos lassen sich die Bildung von Chlordioxyd und seine stark oxydirende Wirkung durch folgenden Versuch zeigen. In ein spitz zulaufendes Kelchglas mit Wasser bringt man etwas Kaliumchlorat und einige Stückchen gelben Phosphors; alsdann lässt man aus einer bis zum Boden des Kelchglases eingetauchten Pipette tropfenweise Schwefelsäure zufließen. Es wird dann gasförmiges Chlordioxyd entwickelt, das den Phosphor unter dem Wasser mit hellem Lichte verbrennt. Fügt man zu einem Gemenge von Kaliumchlorat und Zucker conc. Schwefelsäure, so verbrennt der Zucker lebhaft.

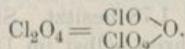
In Wasser löst sich Chlordioxyd mit gelber Farbe; durch Alkalien wird die Lösung unter Bildung von Salzen der Chlorsäure und der chlorigen Säure entfärbt:



Im Sonnenlicht zersetzt sich die wässrige Lösung von Chlordioxyd in Chlorsäure, Sauerstoff und Chlor:

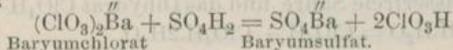


Die Gasdichte des Chlordioxyds ist bei +10° zu 34,5 gefunden worden; sie entspricht der Molekularformel ClO_2 . Es ist aber wahrscheinlich, dass bei niedrigeren Temperaturen, im flüssigen Zustande oder in wässriger Lösung, die Moleküle die verdoppelte Formel Cl_2O_4 besitzen, und dass dann der Körper das gemischte Anhydrid der Chlorsäure und der chlorigen Säure darstellt:

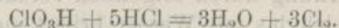


Dafür spricht nicht nur die oben angegebene Zersetzungsweise der wässrigen Lösung durch Alkalien, sondern auch die Analogie mit dem Stickstoffdioxyd NO_2 oder Stickstofftetroxyd N_2O_4 (s. d.), für welches das Bestehen beider Arten von Molekülen erwiesen ist.

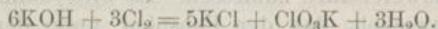
Chlorsäure ClO_3H oder $\text{ClO}_2.\text{OH}$ wird durch Zersetzen einer wässrigen Lösung von Baryumchlorat mittelst Schwefelsäure erhalten:



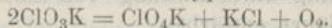
Das Baryumsulfat scheidet sich als weisses, unlösliches Pulver aus und wird von der wässerigen Lösung der Chlorsäure abfiltrirt. Die wässerige Lösung kann unter der Luftpumpe bis zum spec. Gewicht 1,28 ohne Zersetzung concentrirt werden; sie enthält dann gegen 40% Chlorsäure, ist ölarartig und zersetzt sich beim Erwärmen auf 40° in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure ClO_4H . Die concentrirte Lösung der Chlorsäure wirkt stark oxydirend; Schwefel, Phosphor, Alkohol, Papier entzünden sich in ihr. Mit Salzsäure zersetzen sich die Chlorsäure und ihre Salze unter Chlorentwicklung:



Die Salze der Chlorsäure entstehen, neben Chlormetallen, bei der Einwirkung von Chlor auf die heissen, wässerigen Lösungen von Basen (siehe Kaliumchlorat):

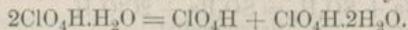


Ueberchlorsäure ClO_4H oder ClO_3OH ist unter allen Sauerstoffverbindungen des Chlors die beständigste. Sie bildet sich, wie angegeben, durch Zersetzung der Chlorsäure; noch leichter aus deren Salzen. Erhitzt man Kaliumchlorat zum Schmelzen, so entweicht Sauerstoff, und es entsteht Kaliumhyperchlorat:



In dem Maasse, als diese Zersetzung sich vollzieht, wird die geschmolzene Masse dickflüssig und endlich wieder fest. Da das überchlorsaure Kalium in Wasser nur schwer löslich ist, lässt es sich sehr leicht von dem zugleich entstandenen Chlorkalium trennen.

Nach Roscoe erhält man ein Monohydrat der Ueberchlorsäure, indem man überchlorsaures Kalium mit der 4fachen Menge conc. Schwefelsäure so lange destillirt, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr erstarren. Die Krystalle des Monohydrats erwärmt man dann in einer kleinen Retorte auf 110°, bis im Retortenhalse Krystalle sich ansetzen. Vor diesem Zeitpunkte destillirt *wasserfreie Ueberchlorsäure* über. Diese besteht aus einer farblosen, leicht beweglichen, stark ätzend wirkenden Flüssigkeit, die an der Luft raucht und bei 15° das spec. Gewicht 1,78 besitzt. Sie zersetzt sich beim Erwärmen und beim Aufbewahren selbst im Dunkeln nach einiger Zeit unter heftiger Explosion. In Berührung mit Phosphor, mit Papier, Kohle und anderen organischen Stoffen explodirt sie unter Feuererscheinung ausserordentlich heftig. Auf der Haut erzeugt sie schmerzhaft Wunden. Die Ueberchlorsäure zieht begierig Wasser an; mit 1 Molekül davon verbindet sie sich zu dem in Nadeln krystallisirenden Monohydrat $\text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, das bei 50° schmilzt und bei 110° in die wasserfreie Säure und das Dihydrat $\text{ClO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ zerfällt:



Das Dihydrat erhält man auch beim Eindampfen wässriger Lösungen von Chlorsäure oder Ueberchlorsäure; es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von vergleichsweise grosser Beständigkeit; es siedet bei 203° unzersetzt; sein spec. Gewicht ist 1,82.

Das Brom bildet folgende Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff:

BrOH Unterbromige Säure

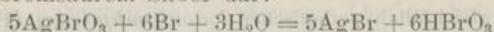
BrO_3H Bromsäure

BrO_4H Ueberbromsäure.

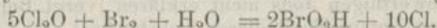
Die den Säuren entsprechenden Anhydride sind nicht bekannt. Die Säuren sind den entsprechenden Säuren des Chlors ähnlich.

Unterbromige Säure BrOH entsteht, ähnlich der unterchlorigen Säure, durch Einwirkung von Bromwasser auf Quecksilberoxyd; die wässrige Lösung kann unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie die unterchlorige Säure.

Bromsäure BrO_3H . Salze der Bromsäure entstehen durch Einwirkung von Brom auf die heissen, wässrigen Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden; aus dem Baryumsalze kann mittelst Schwefelsäure eine wässrige Lösung von Bromsäure gewonnen werden. Zweckmässiger stellt man die freie Säure aus wässrigem Brom und bromsaurem Silber dar:

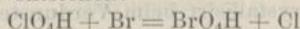


oder durch Oxydation von Brom mittelst unterchloriger Säure dar:



Die wässrige Lösung kann im Vacuum bis zu einem Gehalt von 50,6% BrO_3H concentrirt werden; ihre Zusammensetzung entspricht dann nahezu der Formel $\text{BrO}_3\text{H} + 7\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen zerfällt sie in Brom, Sauerstoff und Wasser. Die bromsauren Alkalien zerfallen beim Erhitzen in Sauerstoff und das Bromid, ohne dass ein Perbromat entsteht.

Ueberbromsäure BrO_4H soll durch Einwirkung von Bromdampf auf Ueberchlorsäure entstehen:



und dieser sehr ähnlich sein, doch ist ihr Dasein noch nicht sicher nachgewiesen.

Vom Jod kennen wir ein Oxyd und zwei Sauerstoffsäuren:

J_2O_5

JO_3H

Jodpentoxyd

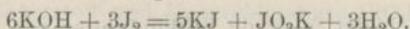
Jodsäure

Jodsäure-anhydrid

$\text{JO}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

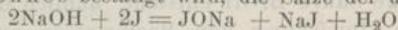
Ueberjodsäure(dihydrat).

Jodsäure JO_3H . Das Kalium- und Natriumsalz dieser Säure finden sich im Chilesalpeter und sind gegenwärtig die ergiebigste Quelle zur Darstellung von Jod — vergl. S. 57. Jodate entstehen, ähnlich wie die Chlorate und Bromate, durch Auflösen von Jod in heisser Natron- oder Kalilauge:

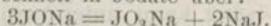


Auf Zusatz von Baryumchlorid zur Lösung scheidet sich schwer lösliches Baryumjodat ab, das mit Schwefelsäure zu unlöslichem Baryumsulfat und freier Jodsäure umgesetzt wird.

Durch Einwirkung von Jod auf kalte verdünnte Kali- oder Natronlauge entstehen, wie bereits Schönbein vermuthete und was durch neuere Versuche von Lonnes bestätigt wird, die Salze der unterjodigen Säure:



doch gehen diese sehr schnell in Jodate über:

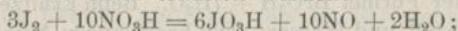


Die Einwirkung von Jod auf die basischen Oxyde verläuft hiernach ganz entsprechend der von Chlor und Brom, nur tritt beim Jod die zweite Phase der Reaction, die Bildung von Jodat, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell ein. Nach Versuchen von Binz und auch von Lonnes kann überdies freies Jod bei Gegenwart von Jodkalium längere Zeit ungebunden in alkalischen Laugen gelöst bleiben.

Organische Abkömmlinge der hypothetischen Substanz $\text{H}-\overset{\text{III}}{\text{J}}=\text{O}$ sind neuerdings von Willgerodt und von V. Meyer dargestellt worden, von dem zuletzt Genannten auch organische, stark basische Verbindungen,

die sich von dem gleichfalls hypothetischen *Jodoniumhydroxyd* $\text{H}_2=\overset{\text{III}}{\text{J}}-\text{OH}$ ableiten. Die Constitution dieser Verbindungen lässt sich bei Annahme eines constant einwerthigen Jods nicht erklären [vergl. Berl. Ber. 27 (1894) 426, 1592 und den organ. Theil dieses Lehrbuches].

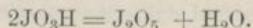
Die Jodsäure kann durch Oxydation von Jod mit starker Salpetersäure oder mit Chlor erhalten werden:



jodsaure Salze entstehen auch, wenn die Chlorate oder Bromate von Kalium oder Natrium in wässriger Lösung mit Jod erhitzt werden, wobei das Jod direct das Chlor oder Brom verdrängt:



Die Jodsäure krystallisirt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in farblosen rhombischen Prismen vom spec. Gewicht 4,63. Bei 170° zerfällt sie in Wasser und Jodsäureanhydrid:

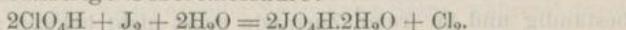


Durch Salzsäure wird sie ähnlich wie die Chlorsäure zersetzt: $2\text{JO}_3\text{H} + 10\text{HCl} = \text{J}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Durch Reductionsmittel (wie Schwefelwasserstoff H_2S , schweflige Säure SO_2 , Jodwasserstoff HJ) wird sie zu Jod reducirt: $\text{JO}_3\text{H} + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$.

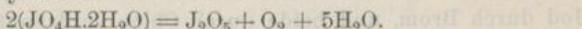
Jodsäureanhydrid J_2O_5 stellt ein weisses, krystallinisches Pul-

ver dar, das sich in Wasser zu Jodsäure löst. Bei 300° zerfällt es in Jod und Sauerstoff.

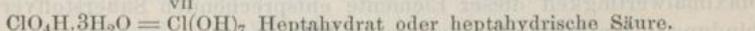
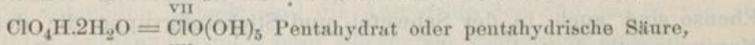
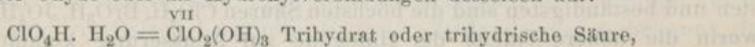
Ueberjodsäure. Die normale Säure JO_4H ist nicht bekannt, sondern nur ihr Hydrat $\text{JO}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Es entsteht bei der Einwirkung von Jod auf wässrige Ueberchlorsäure:



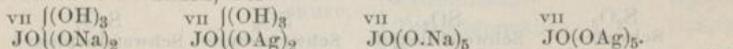
Beim Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt es in farblosen Prismen, die an der Luft zerfließen und bei 130° schmelzen. Bei ungefährr 140° zerfällt die Ueberjodsäure in Wasser, Sauerstoff und Jodsäureanhydrid:



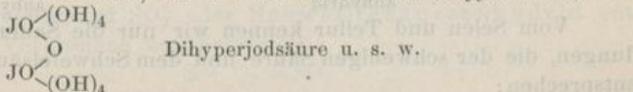
Die Hydrate der Ueberjodsäure und Ueberchlorsäure, wie auch die vieler anderer Säuren (siehe Schwefelsäure und Salpetersäure), wurden früher als Molekularverbindungen (S. 192) aufgefasst; jetzt leitet man sie gewöhnlich von dem mehrwerthigen Halogen ab und fasst sie als hydroxylierte Oxyde oder als Hydroxylverbindungen desselben auf:



Die Grenzhydrate $\text{Cl}(\text{OH})_7$ und $\text{J}(\text{OH})_7$, in denen alle 7 Affinitäten der Halogenatome an Hydroxylgruppen gebunden sind, sind nicht bekannt, bestehen aber wahrscheinlich in wässriger Lösung. Indem sie Wasser abgeben, und zugleich je 1 Atom Sauerstoff doppelt an das Halogen gebunden wird, entstehen die niedrigeren Hydrate — bis zum Monohydrat. Gleich wie im Monohydrat, ist die Ueberchlorsäure auch in den Polyhydraten einbasisch, indem nur ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt wird: $\text{ClO}_4\text{H}_5 + \text{KHO} = \text{ClO}_4\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$. Dagegen ist die Ueberjodsäure JO_3OH nicht nur einbasisch, sondern sie vermag als Pentahydrat $\text{JO}(\text{OH})_5 = \text{JO}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gleich den mehrbasischen Säuren, auch mehrmetallische Salze zu bilden, wie



Ferner giebt es noch Salze, die sich von condensirten Polyjodsäuren, wie



ableiten (vgl. Dischwefelsäure, Dichromsäure, Pyrophosphorsäure u. a.). Das Bestehen solcher Salze spricht deutlich dafür, dass die Hydrate der Säuren als Hydroxylverbindungen aufgefasst werden müssen, und dass das Jod und die Halogene in ihren höchsten Verbindungsformen in der That 7-werthig sind.

Die Sauerstoffverbindungen der Halogene zeigen in einigen Beziehungen ein den Wasserstoffverbindungen entgegengesetztes

Verhalten. Während die Affinität der Halogene zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht vom Fluor zum Jod stufenweise abnimmt (Seite 69), nimmt die Affinität zum Sauerstoff dagegen zu (vergl. unten). Das Fluor vermag sich mit Sauerstoff nicht zu verbinden; die Sauerstoffverbindungen des Chlors und Broms sind wenig beständig und im freien Zustande meist nicht bekannt; die Sauerstoffverbindungen des Jods dagegen sind sehr beständig. Hiermit steht in Zusammenhang, dass Chlor und Brom aus ihren sauerstoffreicheren Verbindungen durch Jod direct ausgeschieden werden, während bei den Wasserstoff- und Metallverbindungen der Halogene Jod durch Brom, und beide durch Chlor verdrängt werden.

Ferner zeigen die Sauerstoffverbindungen die Eigenthümlichkeit, dass ihre Beständigkeit mit steigendem Sauerstoffgehalt zunimmt. Die niedrigsten Säuren ClOH , BrOH sind auch in ihren Salzen sehr unbeständig; sie sind nur schwache Säuren und werden selbst durch Kohlensäure aus ihren Salzen ausgeschieden. Am stärksten und beständigsten sind die höchsten Säuren ClO_4H , BrO_3H , JO_4H , worin die höhere Valenz der Halogene zur Aeusserung kommt. Ebenso sind auch in der Schwefel- und Stickstoffgruppe die der Maximalwerthigkeit dieser Elemente entsprechenden Sauerstoffverbindungen die beständigsten (vgl. S. 191).

2. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Schwefelgruppe.

Die Elemente Schwefel, Selen und Tellur verbinden sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Vom Schwefel sind bis jetzt die nachstehenden Verbindungen bekannt:

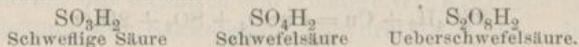
S_2O_3	SO_2	SO_3	S_2O_7
Schwefel- sesquioxyd	Schwefeldioxyd Schwefelsäure- anhydrid	Schwefelsäure- anhydrid	Schwefelheptoxyd Perschwefelsäure- anhydrid.

Vom Selen und Tellur kennen wir nur die Sauerstoffverbindungen, die der schwefligen Säure und dem Schwefelsäureanhydrid entsprechen:

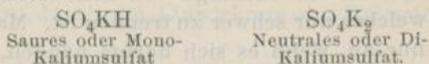
SeO_2	SeO_3
Selendioxyd Selenigsäureanhydrid	Selensäureanhydrid
TeO_2	TeO_3
Tellurigsäureanhydrid	Tellursäureanhydrid.

Mit Ausnahme von Schwefelsesquioxyd vereinigen sich all' diese Oxyde mit je einem Molekül Wasser; aus jedem derselben entsteht auf diese Weise eine zweibasische Säure (s. S. 195) als

deren Anhydrid das betreffende Oxyd aufzufassen ist. Bei dem Schwefel sind diese Säuren:



Wird in denselben ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt, so entstehen die sog. sauren oder primären Salze, während durch Ersatz beider Wasserstoffatome sich die neutralen oder secundären Salze bilden:

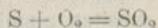


1. Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Der Schwefel vereinigt sich mit Sauerstoff in 4 Verhältnissen; ausserdem sind neun Verbindungen bekannt, die neben Schwefel und Sauerstoff auch noch Wasserstoff enthalten und sämtlich zwei-basische Säuren sind. Die Mehrzahl derselben ist allerdings nur in Form von Salzen beständig, in freiem Zustande also unbekannt. In der folgenden Tabelle sind die Anhydride den Säuren, in die sie unter Aufnahme von Wasser übergehen, gegenüber gestellt.

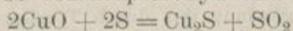
Oxyde bezw. Anhydride	Säuren
	Thioschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	Hydroschweflige Säure H_2SO_2
Schwefelsesquioxid S_2O_3	—
Schwefeldioxyd SO_2	Schweflige Säure H_2SO_3
Schwefeltrioxyd SO_3	Schwefelsäure H_2SO_4
Schwefelheptoxyd S_2O_7	Ueberschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$
	Dithionsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$
	(Unterschwefelsäure)
Polythion- säure.	Trithionsäure $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$
	Tetrathionsäure $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$
	Pentathionsäure $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$

Schwefeldioxyd SO_2 oder Schwefligsäureanhydrid entsteht beim Verbrennen von Schwefel:



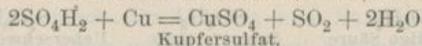
und beim Rösten von Schwefelmetallen an der Luft.

Hierbei bilden sich aber stets auch geringe Mengen von Schwefeltrioxyd SO_3 . Aehnlich wie durch freien Sauerstoff wird die Verbrennung auch von einigen Metalloxyden bewirkt, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, so von Kupferoxyd und Mangansuperoxyd:

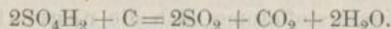


Kupfer-
sulfür.

Im Laboratorium gewinnt man Schwefeldioxyd gewöhnlich durch Erhitzen von conc. Schwefelsäure (1 Thl.) mit Kupfer ($\frac{1}{3}$ Thl.):



Aehnlich wird die Schwefelsäure auch durch Erhitzen mit Kohle zersetzt (reducirt):

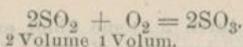


Man erhält aber dann ein Gemenge von Schwefeldioxyd- und Kohlendioxydgas, welches nur schwer zu trennen ist. Man wendet daher diese Methode nur an, wenn es sich darum handelt, eine wässrige Lösung von schwefliger Säure zu bereiten. Leichter gewinnt man Schwefeldioxyd durch Einwirkung von gew. englischer Schwefelsäure auf Calciumsulfid SO_3Ca ; wenn man dieses mit gebranntem Gyps ($\frac{1}{3}$ Th.) und etwas Wasser zu Würfeln formt, kann man die Entwicklung des Schwefeldioxydes (ähnlich wie die des Sauerstoffs — s. S. 88) im Kipp'schen Apparat ausführen. Da das Schwefeldioxyd in Wasser löslich ist, so muss man es über Quecksilber auffangen.

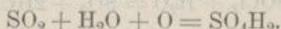
Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas, von erstickendem Geruch. 1 Liter davon wiegt bei 0° und 760 mm Druck unter 45° Breite im Meeressniveau 2,86115 Gramm. Sein spec. Gewicht beträgt 2,21 (Luft = 1) oder 31,9 (H = 1) entsprechend der Molekularformel $\text{SO}_2 = 63,9$. Es verdichtet sich bei -15° C., oder unter dem Druck von etwa 3 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur, zu einer farblosen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,43 bei 0° , die bei -76° krystallinisch erstarrt und bei -8° siedet. Kritische Temperatur 157° ; kritischer Druck 79 Atmosphären. Beim Verdunsten absorbiert das flüssige Schwefeldioxyd viel Wärme; giesst man es auf Quecksilber, das sich in einem Thontiegel befindet, und beschleunigt seine Verdunstung durch Aufblasen von Luft, so erstarrt das Quecksilber. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung gegen 50 Volume Schwefeldioxydgas, das beim Erwärmen wieder völlig ausgetrieben wird; die Lösung zeigt alle chemischen Eigenschaften des freien Gases.

Das Schwefeldioxyd besitzt ziemlich grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff. Im trockenen Zustande vereinigen sich beide Gase, wenn man ihr Gemenge über schwach erhitzten Platinschwamm*) leitet; es bildet sich dabei Schwefeltrioxyd:

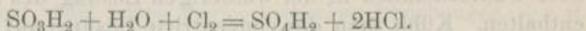
*) An Stelle von Platinschwamm kann man auch platinirten Asbest anwenden; man gewinnt ihn durch Trocknen und Glühen von Asbest, der zuerst in Platinchlorid- und hierauf in Salmiak-Lösung getaucht worden ist.



Hierauf beruht das technisch sehr wichtige Winkler'sche Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (s. S. 219). In wässriger Lösung nimmt das Dioxyd aus der Luft allmählich Sauerstoff unter Bildung von Schwefelsäure auf:



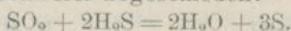
Schneller geschieht die Oxydation des wässrigen Schwefeldioxyds zu Schwefelsäure durch die Einwirkung der Halogene Chlor, Brom und Jod:



Durch die Affinität des Halogens zum Wasserstoff und der schwefligen Säure zum Sauerstoff wird hier die Zersetzung eines Moleküls Wasser bewirkt. Jodlösung wird entfärbt, wenn man sie mit einer Lösung von schwefliger Säure vermischt.

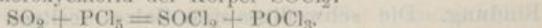
Das Schwefelsäureanhydrid und seine Lösung (die schweflige Säure) entzieht vielen sauerstoffreichen Verbindungen Sauerstoff; sie wirken daher stark reducirend; hierbei wird die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt. So wird Chromsäure zu Chromoxyd reducirt; die rothe Lösung übermangansaurer Salze wird unter Bildung von Manganoxydulsalzen entfärbt. Auch viele organische Farbstoffe, wie die der Blumen, werden durch schweflige Säure entfärbt*). Hierauf beruht die Anwendung von schwefliger Säure zum Bleichen von Wolle und Seide, welche durch die gewöhnliche Chlorbleiche (S. 54) stark angegriffen werden.

Andererseits wieder kann das Schwefeldioxyd durch stärkere Reducionsmittel selbst reducirt werden; so wird aus ihm durch Schwefelwasserstoff Schwefel abgeschieden:



Sind beide Gase durch andere neutrale Gase stark verdünnt, so ist die Einwirkung nur eine sehr langsame.

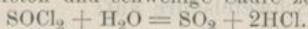
Ein Gemenge gleich grosser Volume schwefliger Säure und Chlor vereinigt sich im directen Sonnenlicht zu Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 (S. 220). Lässt man Schwefeldioxyd auf erwärmtes Phosphorchlorid einwirken, so entsteht neben Phosphoroxychlorid der Körper SOCl_2 :



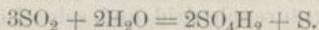
Das Chlorthionyl oder Thionylchlorid SOCl_2 kann als Chlorid der schwefligen Säure aufgefasst werden (s. S. 220), oder als Schwefeldioxyd,

*) Die schweflige Säure vereinigt sich mit dem Farbstoffe der Blumen zu einer farblosen Verbindung; durch verd. Schwefelsäure oder durch Erwärmen wird diese Verbindung gelöst, d. h. die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt.

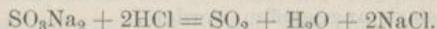
worin 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt ist. Thionylchlorid lässt sich auch durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf Schwefelsäureanhydrid darstellen: $\text{SO}_3 + \text{SCl}_2 = \text{SOCl}_2 + \text{SO}_2$ [vergl. Michaelis, Ann. Chem. 274 (1894) 184]. Es ist eine farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch, die bei 78° siedet. Spec. Gew. 1,67. Durch Wasser wird es in Chlorwasserstoff und schweflige Säure zersetzt:



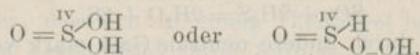
Schweflige Säure SO_3H_2 ist in freiem Zustande nicht bekannt, aber wahrscheinlich in der wässrigen Lösung des Schwefeldioxyds enthalten. Kühlt man die concentrirte Lösung auf 0° ab, so scheiden sich krystallinische Massen einer Verbindung von H_2SO_3 mit wahrscheinlich $6\text{H}_2\text{O}$ aus (Geuther). Die wässrige Lösung zersetzt sich mit der Zeit, namentlich im Sonnenlichte, unter Bildung von Schwefelsäure und Schwefel:



Die schweflige Säure ist zweibasisch und giebt zwei Reihen von Salzen: die primären (SO_3KH) und die secundären (SO_3K_2) Sulfite. Die schwefligsauren Salze, ausgenommen die der Alkalien, sind in Wasser schwer oder nicht löslich [über Zusammensetzung der Sulfite vergl. Seubert und Elten, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4 (1893), 44]. Wird die schweflige Säure aus ihren Salzen durch stärkere Säuren ausgeschieden, so zerfällt sie in ihr Anhydrid und Wasser:

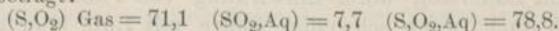


Die Constitution der schwefligen Säure kann, bei Annahme vierwerthigen Schwefels, durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden:

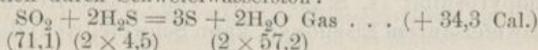


Die erste Formel, für die auch $\text{SO}(\text{OH})_2$ oder HO.SO.OH geschrieben werden kann, drückt aus, dass der Wasserstoff oder das ihn ersetzende Metall nicht direct an Schwefel gebunden ist; nach der zweiten (auch $\text{H.SO}_2.\text{OH}$ zu schreibenden) steht dagegen die Hälfte des Wasserstoffs oder Metalls mit dem Schwefel in directer Bindung. Die schwefligsauren Salze besitzen wahrscheinlich die unsymmetrische Constitution, die durch die zweite Formel angedeutet werden soll; doch sind auch organische Verbindungen der schwefligen Säure bekannt, die sich von der ersten, symmetrischen Formel ableiten (vergl. bei Natriumsulfit).

Thermochemisches Verhalten. Das Schwefeldioxyd ist eine stark exothermische Verbindung: bei seiner Bildung aus rhombischem Schwefel und Sauerstoff werden 71,1 Calorien frei. Bei der Lösung des Schwefeldioxydes in viel Wasser werden weitere 7,7 Calorien entwickelt, so dass die Bildungswärme der hypothetischen schwefligen Säure in verdünnter wässriger Lösung (aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser) 78,8 Calorien beträgt:

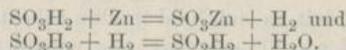


Diesen thermischen Daten entsprechend ist das Schwefeldioxyd eine sehr beständige Verbindung; nur bei sehr hohen Temperaturen erleidet es eine theilweise Zersetzung in Schwefel und Sauerstoff. Sein ganzes chemisches Verhalten entspricht völlig seinen thermochemischen Beziehungen, so z. B. die Reduction durch Schwefelwasserstoff:



Ueber sein Verhalten zu Sauerstoff siehe Seite 210.

Hydroschweflige Säure SO_2H_2 oder $S_2O_4H_2$. Zink, Eisen und einige andere Metalle lösen sich in wässriger schwefliger Säure ohne Entwicklung von Wasserstoff zu gelb gefärbten Flüssigkeiten auf. Schönbein beobachtete 1852, dass derartige Lösungen sich durch ein eminentes Bleichvermögen Indigo gegenüber auszeichnen und nahm in ihnen eine eigenthümliche Säure des Schwefels an, deren Zusammensetzung aber erst durch Schützenberger 1869 ermittelt wurde. Die hydroschweflige Säure entsteht durch Einwirkung von nascerendem Wasserstoff auf wässrige schweflige Säure oder deren Salze; das Zink z. B. löst sich in schwefliger Säure zu schwefligsaurem Zink unter Bildung von Wasserstoff auf und dieser wirkt auf ein zweites Molekül der hydroschwefligen Säure reducierend:



Die hydroschweflige Säure ist ungemein zersetzlich; ihre orangegelbe wässrige Lösung wirkt stark reducierend und bleichend und zersetzt sich sehr schnell unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger Säure. Die bleichende Wirkung auf Indigo scheint jedoch nicht auf der Reduction desselben zu beruhen, da sie auch durch indifferente, ja selbst durch andere Reducationsmittel wieder rückgängig gemacht werden kann. Vergl. S. 207 Anmerk.

Beständiger als die freie Säure sind ihre Salze. Das Natriumsalz wird durch Einwirkung von Zinkspähnen auf die concentrirte Lösung von primärem Natriumsulfit erhalten. Es wird in der Färberei und Kattundruckerei zum Bleichen des Indigos benutzt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht sicher ermittelt; sie entspricht entweder der Formel SO_2HNa oder $S_2O_4Na_2$. An der Luft absorbiren die Lösungen der Salze rasch Sauerstoff und gehen in Salze der schwefligen Säure über.

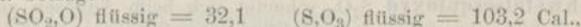
Schwefelsesquioxyd S_2O_3 scheidet sich beim Auflösen von Schwefelblumen in flüssigem, frisch dargestelltem Schwefelsäureanhydrid in blauen Tröpfchen aus, die zu einer malachit-ähnlichen Masse erstarren. Es zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, in schweflige Säure und Schwefel. Durch Wasser wird es sehr heftig unter

Bildung von Schwefel, schwefliger Säure, Schwefelsäure und Polythionsäuren zerlegt. In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe.

Schwefeltrioxyd SO_3 oder Schwefelsäureanhydrid entsteht, wie Seite 206 angegeben, durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff unter Einwirkung von Platinschwamm. Es bildet sich auch, wenn schweflige Säure mit Luft über glühendes Eisenoxyd, Chromoxyd oder Manganoxyd geleitet wird. Die Oxyde wirken hierbei nur, ähnlich wie Platinschwamm oder platinirter Asbest, als Contactsubstanzen. Auch durch Erhitzen von Natrium- oder Kaliumpyrosulfat (s. S. 219) und von wasserfreien Sulfaten, z. B. von schwefelsaurem Eisenoxyd, kann Schwefeltrioxyd gewonnen werden: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$. Man erhält es am bequemsten durch Erhitzen von rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure (Seite 218); die entweichenden weissen Dämpfe werden in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Durch wiederholtes Destilliren — Rectificiren — und durch Schmelzen bei mässiger Wärme (20–30°) und Abgiessen vom festgebliebenen Theile kann es gereinigt werden. Alsdann krystallisirt es in langen, breiten, durchsichtigen Nadeln, die bei 14,8° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit schmelzen. Bei 16° besitzt das Trioxyd das spec. Gewicht 1,940; bei 46° destillirt es. Die Dampfdichte entspricht der Molekularformel SO_3 . Das völlig reine Anhydrid verändert sich beim Aufbewahren nicht; enthält es dagegen, durch Anziehen von Wasser, geringe Mengen von Schwefelsäure, so verwandelt es sich bald in eine asbestähnlich aussehende Masse, die erst bei ca. 50° schmilzt; sie wurde früher als eine besondere Modification des Schwefelsäureanhydrids betrachtet. Durch Destillation lässt sich daraus leicht das reine Anhydrid abscheiden. [R. Weber; vergl. auch Rebs, Ann. Chem. (1888) 246, 379].

Das Schwefeltrioxyd raucht stark an der Luft und zieht sehr begierig Wasserdämpfe an. Wirft man es in Wasser, so löst es sich mit starkem Zischen zu Schwefelsäure ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2$). Beim Durchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zersetzt es sich in schweflige Säure und Sauerstoff.

Thermochemisches Verhalten. Bei der Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff zu flüssigem Schwefeltrioxyd werden 32,1 Cal. entwickelt, so dass die Bildungswärme desselben aus den Elementen 103,2 Cal. beträgt:



da die Bildungswärme des Schwefeldioxyds = 71,1 Cal. (S. 209).

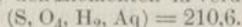
Wir lernen hier wieder einen Fall kennen, der dem Berthelot'schen Grundsätze von der grössten Wärmeentwicklung widerspricht. Nach

diesem Satze müsste sich beim Verbrennen von Schwefel an der Luft oder in Sauerstoff nicht Schwefeldioxyd, sondern Schwefelsäureanhydrid bilden, da hierbei die grössere Wärmeentwicklung stattfinden würde. Thatsächlich werden jedoch 91,1—95,5 Proc. des verbrannten Schwefels in Schwefeldioxyd, und nur 2,9—2,5 Proc. in Schwefelsäureanhydrid verwandelt. Bei Gegenwart von porösen Körpern (Eisenoxyd u. a., vergl. oben) steigt die Menge des Schwefeltrioxyds bis zu 13 Proc.

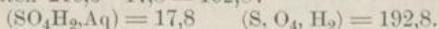
Beim Lösen von Schwefeltrioxyd in viel Wasser, wobei wässerige Schwefelsäure gebildet wird, werden 39,1 Cal. entwickelt; die Bildung der wässerigen Schwefelsäure aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser beträgt daher (mit Hinzurechnung der Bildungswärme von SO_3) 142,3 Cal.:



Zählt man zu letzterer Zahl die Bildungswärme des flüssigen Wassers hinzu (68,3 Cal.), so erhält man die Bildungswärme der Schwefelsäure ($\text{SO}_3\text{H}_2 = \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) aus den Elementen in verdünnter wässriger Lösung:

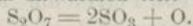


Die Lösungswärme der wasserfreien Schwefelsäure in viel Wasser beträgt 17,8 Cal.; demnach ist die Bildungswärme der wasserfreien Schwefelsäure aus den Elementen $210,6 - 17,8 = 192,8$:

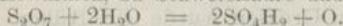


Ueber die Beziehungen zur Selensäure und Tellursäure siehe Seite 226.

Schwefelheptoxyd S_2O_7 ist von Berthelot durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen von starker Spannung auf ein Gemenge gleichgrosser Volume trocknen Schwefeldioxyds und Sauerstoffs erhalten worden. Es scheidet sich in öligen Tropfen ab, die bei 0° krystallinisch erstarren. Mit der Zeit zersetzt sich Schwefelheptoxyd, das als Anhydrid der Ueber- oder Perschwefelsäure zu betrachten ist, in Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid; beim Erwärmen tritt dieser Zerfall sofort ein:



Es raucht stark an der Luft; mit Wasser zersetzt es sich, in ähnlicher Weise wie beim Erwärmen, zu Schwefelsäure und Sauerstoff:



Ueberschwefelsäure $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$, auch Perschwefelsäure genannt, die dem Schwefelheptoxyd entsprechende Säure, ist in reinem Zustande noch nicht dargestellt. Eine Lösung davon entsteht bei der Elektrolyse von conc. Schwefelsäure, und zwar an der Anode, an der zugleich Sauerstoff und Ozon auftreten. Nach Richarz verwendet man mit besserem Erfolge eine nur 40 procentige Schwefelsäure; dabei muss die Flüssigkeit auf niedriger Temperatur gehalten werden und die Stromdichtigkeit an der Anode gross sein. Gleichzeitig entstehen inactiver Sauerstoff und Ozon. Eine Lösung von Ueberschwefelsäure lässt sich auch durch Auflösen von Schwefelheptoxyd in verdünnter Schwefelsäure erhalten, ebenso durch Zusatz von wässrigem Wasserstoffsperoxyd zu gekühlter conc. Schwefelsäure, wobei ebenfalls Ozon auftritt.

Die Lösung von Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure zeigt ähnliche Oxydationsreactionen wie Wasserstoffsperoxyd. Sie oxydirt Eisenvitriol-Lösung zu solcher von Eisenoxydsalz, scheidet aus Jodkalium allmählich Jod aus und entfärbt die blaue Lösung von Indigosulfosäure; dagegen vermag sie, im Unterschiede zum Wasserstoffsperoxyd, weder Chamäleonlösung zu entfärben, noch Chromsäure zu Ueberschwefelsäure zu oxydiren, noch auf Titansäurelösung zu wirken (s. S. 114).

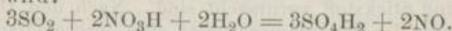
Enthält die elektrolysirte Schwefelsäure mehr als 60% Schwefelsäure, so entsteht durch Zersetzung der zunächst gebildeten Ueberschwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 112). Dieses entsteht auch durch freiwillige Zersetzung der Lösung von Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure, namentlich rasch, wenn diese durch Zusatz von wasserfreier Schwefelsäure über 70% an dieser enthält.

Ueberschwefelsäure Salze entstehen durch Einwirkung starker Basen auf das Heptoxyd oder, wie Marshal und Berthelot gezeigt haben, durch Elektrolyse von Lösungen schwefelsaurer Salze [vergl. Marshal, Journ. of the Chem. Soc. 59 (1891) 771 und Berthelot, Compt. rend. 114 (1892) 875; vergl. auch Elbs, Journ. f. pract. Chem. 48 (1893) 185]; sie sollen später, bei den betreffenden Metallen beschrieben werden. Ihre verdünnten Lösungen zeigen folgende, für die Ueberschwefelsäure kennzeichnende Eigenschaften. Beim Erwärmen entwickelt sich aus ihnen Ozon, bei Gegenwart von Salzsäure Chlor; auf Zusatz von Manganoxydulsalzlösung scheidet sich aus ihnen Mangansuperoxydhydrat ab; auf Anilin wirken sie bei Gegenwart von Schwefelsäure oxydierend unter Bildung von Anilinschwarz. Ueber den mutmasslichen chemischen Bau der Ueberschwefelsäure vergl. S. 223.

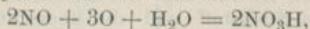
Schwefelsäure SO_4H_2 . Die Schwefelsäure ist, wie wir mit Sicherheit wissen, schon im 15ten Jahrhundert, wahrscheinlich aber auch bereits lange vordem bekannt gewesen. Sie ist die wichtigste von allen Säuren, da fast alle anderen direct oder indirect mit Hilfe ihrer dargestellt werden. Sie findet in der Technik und in den Gewerben eine ungemein ausgedehnte und mannigfache Anwendung, vor Allem zur Darstellung der Soda nach dem Leblanc-Verfahren, zum Reinigen von Petroleum- und Kohlentheerölen, zur Erzeugung künstlicher Düngemittel, u. a. m. Sie entsteht, ausser bei den bereits erwähnten Reactionen, durch Oxydation von Schwefel mit Salpetersäure. Im Grossen wurde sie früher durch Erhitzen von Eisenvitriol gewonnen, der dabei in Eisenoxyd, schweflige Säure und Schwefelsäureanhydrid zerfällt: $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3$. Gegenwärtig wird sie fast ausschliesslich nach dem sog. Bleikammerprocess fabrikmässig dargestellt. Dieses Verfahren beruht auf der Ueberführung von schwefliger Säure in Schwefelsäure mittelst Salpetersäure. Schwefel, Schwefelkies FeS_2 oder andere Schwefelerze (Kiese, Blenden) werden in Oefen verbrannt; das hierbei entstehende Schwefeldioxyd wird zugleich mit Luft in eine Reihe von grossen, aus Bleiplatten gebauten Kammern geleitet, worin sie mit Salpetersäure und Wasserdämpfen in vielfache Berührung kommen. Die Salpetersäure giebt einen Theil ihres Sauerstoffs an das Schwefeldioxyd ab; dieses wird dadurch bei Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure oxydirt, die sich auf dem Boden der Kammer ansammelt. Das Stickoxyd, das bei diesem Vorgange im Wesentlichen aus der Salpetersäure entsteht, wird durch den Sauerstoff der mit

in die Kammer eintretenden Luft bei Gegenwart von Wasserdampf wieder in Salpetersäure zurückverwandelt, oder wenigstens in solche Stickstoffoxyde, die gleichfalls schweflige Säure zu oxydiren vermögen. Derart wird das Oxydationsmittel in der Kammer immer wieder von neuem erzeugt und der Theorie nach müsste eine geringe Menge Salpetersäure genügen, um unbegrenzte Mengen Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überzuführen. Bei dem Bleikammerprocess spielen demnach Stickstoffsauerstoffverbindungen, unter ihnen besonders das Stickoxyd, die Rolle von Sauerstoffüberträgern.

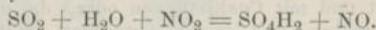
Der chemische Vorgang, der sich in den Bleikammern abspielt, ist ein sehr verwickelter; er wird durch die Mengenverhältnisse der einwirkenden Körper und die Temperatur beeinflusst und ist bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärt. Am einfachsten lässt er sich folgendermassen darstellen. Salpetersäure oxydirt bei Gegenwart von Wasser Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure, wobei sie selbst zu Stickoxyd (NO) oder auch Stickstoffdioxyd (NO₂) reducirt wird:



Das Stickoxyd wird durch den Sauerstoff der Luft (die zugleich mit der schwefligen Säure in die Kammern dringt) und den zugeführten Wasserdampf wieder in Salpetersäure verwandelt:

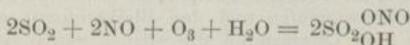


die eine neue Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überführt. Oder das Stickoxyd verbindet sich mit dem Sauerstoff zunächst zu Stickstoffdioxyd (NO₂), das bei Gegenwart von Wasserdampf das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydirt:

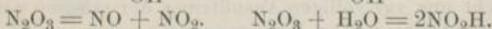
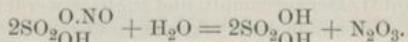


Das so wieder entstandene Stickoxyd unterliegt aufs Neue denselben Umwandlungen.

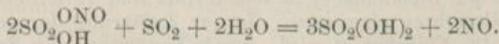
Lunge fasst den Kammerprocess nicht als eine abwechselnde Reduction und Oxydation von Stickstoffoxyden auf, sondern als eine Condensation des Stickoxyds und Stickstoffdioxyds mit schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasser zu Nitrosylschwefelsäure $\text{SO}_2\overset{\text{O.NO}}{\text{OH}}$ (s. S. 234):



die sogleich durch das überschüssige Wasser der Bleikammer in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd, bez. ein Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd zerlegt wird:

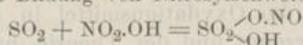


Im vorderen Theile des Kammersystems tritt der Zerfall der Nitrosylschwefelsäure unter Mitwirkung von schwefliger Säure und Bildung von Stickoxyd ein:



Das so wiedererzeugte Stickoxyd und Stickstoffdioxyd wirken mit Luft

und Wasserdampf auf neue Mengen Schwefeldioxyd in angegebener Weise ein. Auch bei der ersten Einwirkung der schwefeligen Säure auf die in die Bleikammer eingeführte Salpetersäure (flüssig oder dampfförmig) findet nach Lunge zunächst Bildung von Nitrosylschwefelsäure statt:



die sich dann in angegebener Weise umsetzt [Zeitschrift f. anorgan. Chem. 7 (1894) 212].

Ueber andere Erklärungsversuche des Bleikammerprocesses vergl. Jurisch, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Berlin 1893, S. 199 ff.

Den obigen Annahmen gemäss vermag ein und dieselbe Menge Salpetersäure, bei genügendem Zutritt von Sauerstoff und Wasser, eine unbegrenzte Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure zu verwandeln, da die Stickstoffoxyde nur als Sauerstoffüberträger wirken und im Gay-Lussac-Thurm wiedergewonnen werden (s. unten). In der Praxis dagegen erleidet man beträchtliche Verluste an Salpetersäure (2–3%), die wahrscheinlich durch die weiter gehende Reduction der Stickstoffoxyde zu Stickstoffoxydul N_2O (das nicht wieder oxydirt und im Gay-Lussac-Thurm nicht absorbiert wird) und Stickstoff verursacht sind. Nach den Untersuchungen von Raschig findet im Bleikammerprocess eine intermediäre Bildung von Amidosulfonsäuren (s. S. 224) statt, und die Stickstoffverluste erklären sich aus deren Umwandlung in Ammoniaksalze.

Bei der practischen Ausführung des Bleikammerprocesses werden durch den entweichenden Stickstoff und die überschüssige Luft zugleich auch die wirksamen Stickstoffoxyde (NO und NO_2) mitgeführt und der Einwirkung entzogen. Um den hierdurch verursachten weitern Verlust an Salpetersäure zu vermeiden, werden die aus den Kammern austretenden braunen Gase durch den sog. Gay-Lussac-Thurm geleitet. Er ist aus Bleiplatten gefertigt und mit Coaksstücken oder, da diese sich mit Bleisulfatschlamm überziehen und leicht verstopfen, mit feuerfesten Steinen oder Cylindern gefüllt, worüber beständig conc. Schwefelsäure herabrieselt. Diese verschluckt die Stickstoffoxyde N_2O_3 , NO_2 und NO vollständig unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure (s. S. 234). Aus der am Boden des Thurmes angesammelten Schwefelsäure, der sog. nitrosen Säure, können die Stickstoffoxyde wiedergewonnen und zur Schwefelsäurebildung in den Kammern verworthen werden. Dies geschieht gegenwärtig in dem sog. Gloverthurm, der, aus Bleiplatten und feuerfesten Ziegeln gefertigt, zwischen den Schwefelöfen und den Bleikammern eingeschaltet ist. In ihm lässt man über Quarzsteine die nitrose Säure (verdünnt mit der vorher gewonnenen Kammersäure) herabrieseln, während die heissen Verbrennungsgase der Schwefelöfen ihr entgegenströmen. Hierbei werden die heissen Gase auf die nöthige Temperatur (70–80°) abgekühlt, aus der Kammersäure wird Wasser verdampft, und zugleich werden die Stickstoffoxyde freigemacht (s. S. 228) und in die Bleikammern übergeführt. Der Gloverthurm dient daher nicht nur zur völligen Ausnützung der nitrosen Säure, sondern auch zur Concentration der Kammersäure (bis zu 66% SO_4H_2).

Sehr anschaulich lässt sich der Bleikammerprocess durch folgenden Laboratoriumsversuch darstellen. Ein grosser Glasballon A (Fig. 86) vertritt die Stelle der Bleikammer; in seinen Hals sind vermittelst eines Korkes mehrere Glasröhren eingesetzt, die zur Zuführung der verschiedenen Gase dienen. Im Kölbchen a wird, durch Erwärmen von Schwefelsäure mit Quecksilber oder Kupferspähen, Schwefeldioxyd entwickelt. Das

Kölbchen *b* enthält etwas verdünnte Salpetersäure und Kupferspähne, durch deren Einwirkung Stickoxydgas (NO) gebildet wird. Im Kölbchen *c* wird Wasser gekocht zur Erzeugung von Wasserdämpfen. Die Röhre *d* dient zum Zuleiten von Luft, während aus *e* die überschüssigen Gase entweichen. Durch Zusammentreten des Stickoxydes (NO) mit dem Sauerstoff der Luft bilden sich rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd (NO₂), die bei Gegenwart von Wasserdampf das Schwefeldioxyd in Schwefelsäure überführen. Das hierbei entstandene Stickoxyd giebt mit dem Sauerstoff der Luft wieder Stickstoffdioxyd, wodurch eine neue Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure übergeführt wird. Nach einiger Zeit sammelt sich am Boden des Ballons wässrige Schwefelsäure an.

Lässt man anfangs nur Schwefeldioxyd, Stickoxyd und Luft zusammentreten, ohne Wasserdampf einzuleiten, so bildet sich (unter Mitwirkung der Feuchtigkeit der Luft) $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{O.NO} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, Nitrosylschwefelsäure, welche die Wände des Ballons als weisser krystallinischer Anflug bedeckt. Die nämlichen Krystalle, die Bleikammerkrystalle genannt werden, bilden sich auch bei der technischen Darstellung der Schwefelsäure, falls nicht genügend Wasserdampf in die Kammern zugeleitet wird. Durch Wasser werden die Kammerkrystalle wieder in Schwefelsäure und Oxyde des Stickstoffs zersetzt (s. o.).

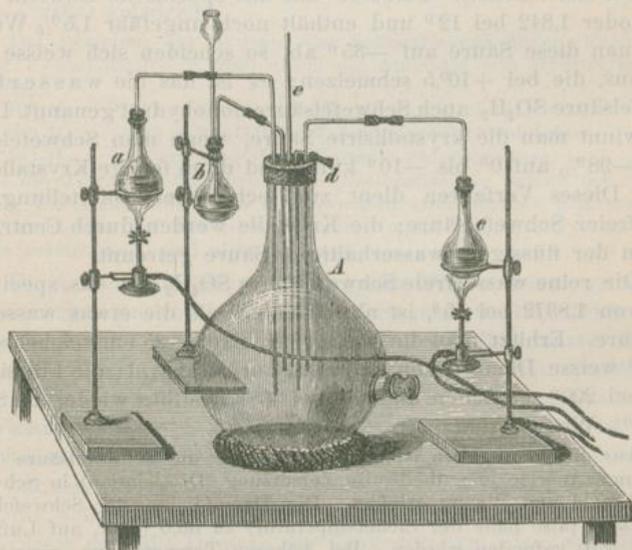


Fig. 86.

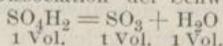
Die in den Kammern sich ansammelnde Säure, Kammer-säure genannt, hat bei richtig geleitetem Process das specifische Gewicht 1,5 (50° nach Beaumé); sie enthält ungefähr 60% SO_4H_2 und 40% Wasser. Zur Concentration wird die Kammer-säure an-

fangs in Bleipfannen erhitzt, bis sie das spec. Gew. 1,7 (60° Beaumé; 78% SO_4H_2) hat. Beim weiteren Erhitzen würden die Bleipfannen stark angegriffen werden. Dagegen lässt sich in gusseisernen Kesseln eine Säure vom spec. Gew. 1,8 (64,2° Bé.; 86,9% SO_4H_2) erzielen. Diese Säuren sind die rohen englischen Schwefelsäuren des Handels, die gewöhnlich noch durch Arsen, Selen, Eisen und Blei verunreinigt sind. Die davon nach verschiedenen Verfahren gereinigte, zu dem Zweck vorher verdünnte Säure wird ebenfalls in Bleigefässen wieder auf 60° Bé. gebracht; die weitere Concentration, auf 65,5–66° Bé. (92–94% H_2SO_4 ; spec. Gew. 1,83–1,837) geschieht in Gefässen von Glas, Porcellan oder Platin. Die Herstellung der höchst concentrirten Säure (98–98,5% SO_4H_2) erfolgt aber stets in Platinapparaten. Neuerdings verwendet man auch innen vergoldete Platingefässe, die viel weniger angegriffen werden.

Unterwirft man die rohe englische Schwefelsäure der Destillation, so geht anfangs wässrige Säure über ($\frac{1}{3}$ des Destillats); bei 338° destillirt fast reine Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum purum* oder *destillatum*). Dieselbe hat das specifische Gewicht 1,854 bei 0° oder 1,842 bei 12° und enthält noch ungefähr 1,5% Wasser. Kühlt man diese Säure auf –35° ab, so scheiden sich weisse Krystalle aus, die bei +10°,5 schmelzen; es ist das die wasserfreie Schwefelsäure SO_4H_2 , auch Schwefelsäuremonohydrat genannt. Leichter gewinnt man die krystallisirte Säure, wenn man Schwefelsäure von 96–98% auf 0° bis –10° kühlt und dann fertige Krystalle einträgt. Dieses Verfahren dient zur technischen Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure; die Krystalle werden durch Centrifugiren von der flüssigen, wasserhaltigen Säure getrennt.

Die reine wasserfreie Schwefelsäure SO_4H_2 hat das specif. Gewicht von 1,8372 bei 15°, ist also leichter, als die etwas wasserhaltige Säure. Erhitzt man die wasserfreie Säure, so entweichen schon bei 40° weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid; die Flüssigkeit fängt bei 200° zu sieden an, und bei 338° destillirt wieder die Säure mit 1,5% Wasser über.

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dass die Schwefelsäure schon bei geringer Wärme eine theilweise Zersetzung (Dissociation) in Schwefelsäureanhydrid und Wasser erleidet. Die Dampfdichte der Schwefelsäure ist bei 332° (also nahe der Siedetemperatur) zu 36,0 (oder, auf Luft = 1 bezogen, 2,5) gefunden worden. Bei höheren Temperaturen nimmt dieselbe allmählich ab, beträgt bei 416° 24,5 und bleibt dann constant. Es erklärt sich das aus der Dissociation der Schwefelsäuremoleküle, gemäss der Gleichung:

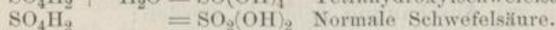


Die der Molekularformel $\text{SO}_4\text{H}_2 = 98$ entsprechende Dampfdichte müsste $98/2 = 49$ sein, diejenige des Gemenges der Zersetzungsproducte, das ein

doppelt so grosses Volum erfüllt, aber $49/2 = 24,5$. Demnach ist die Dissociation der Schwefelsäure bei 416° vollständig, während sie bei 332° etwa 34% beträgt (s. S. 104).

Die concentrirte Schwefelsäure ist eine dicke, ölarartige Flüssigkeit. Kühlt man eine Säure, die gegen 15% Wasser enthält, auf 0° ab, so scheiden sich grosse, farblose sechsseitige Prismen des Hydrates $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (auch Schwefelsäuredihydrat genannt) aus, das gegen $+8^{\circ}$ schmilzt und bei 205° in wasserfreie Säure und Wasser zerfällt. Ein zweites Hydrat $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ hat das specif. Gewicht 1,63 und giebt bei 195° Wasser ab. Die concentrirte Schwefelsäure besitzt eine sehr grosse Affinität zum Wasser und absorbiert sehr energisch Wasserdämpfe, weshalb sie auch zum Trocknen von Gasen und in Exsiccatoren Anwendung findet. Sie mischt sich mit Wasser unter sehr starker Wärmeentwicklung, weshalb es geboten ist, beim Mischen die Säure in dünnem Strahle zum Wasser zu gießen — und nicht umgekehrt — da sonst explosionsartige Erscheinungen auftreten. Bei dem Mischen von Schwefelsäure mit Wasser findet eine Volumverminderung statt, deren Maximum dem Hydrate $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

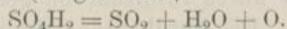
Das Bestehen der Hydrate der Schwefelsäure findet, ähnlich wie bei der Ueberjodsäure (S. 203) durch die Annahme von Hydroxylgruppen Erklärung:



Sowohl die Tetra- als die Hexahydroxylschwefelsäure bilden bei der Einwirkung von Basen nur Salze der normalen zweibasischen Schwefelsäure; Salze, worin wie bei der Ueberjodsäure, mehr Wasserstoff-Atome durch Metalle ersetzt sind, sind nicht bekannt.

Die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser ist so gross, dass sie vielen Substanzen Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser entzieht. Viele organische Stoffe enthalten ausser Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse, worin diese Elemente Wasser bilden. Entzieht man solchen Körpern den Wasserstoff und Sauerstoff, so hinterbleibt der Kohlenstoff. Hieraus erklärt sich die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz, Zucker, Papier. Bei der Einwirkung auf Alkohol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) erzeugt die Schwefelsäure ölbildendes Gas C_2H_4 (Seite 173).

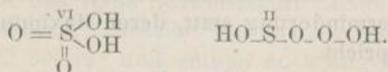
Leitet man die Dämpfe der Schwefelsäure über rothglühende poröse Körper (wie Ziegelstücke), so zerfällt sie in Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff (vergl. S. 219):



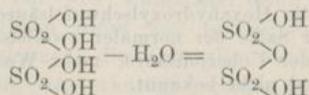
Hierauf beruht ein in der Technik angewandtes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff; das Schwefeldioxyd wird durch Wasser

absorbirt und wieder in Schwefelsäure verwandelt. Durch Erhitzen mit Schwefel, Phosphor, Kohle und einigen Metallen (Quecksilber, Kupfer) wird die Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd reducirt (S. 206). Sie löst fast alle Metalle unter Bildung von Salzen; nur Blei und Platin und einige wenige andere werden fast gar nicht angegriffen. Sie ist eine sehr starke Säure und treibt in der Hitze die meisten andern Säuren aus ihren Salzen aus; hierauf beruht ihre Anwendung zur Darstellung von Salzsäure und Salpetersäure. Unter den Salzen der Schwefelsäure zeichnet sich das Baryumsalz (SO_4Ba) durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Säuren und Alkalien aus; Schwefelsäure erzeugt daher in den Lösungen von Baryumsalzen einen weissen pulverförmigen Niederschlag, der zur Entdeckung kleiner Mengen Schwefelsäure dienen kann.

Der chemische Bau der Schwefelsäure wird, je nachdem man den Schwefel in ihr als sechs- oder als zweiwerthig betrachtet, durch nachstehende Formeln ausgedrückt:



Pyroschwefelsäure oder **Dischwefelsäure** $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$. Entzieht man zwei Molekülen Schwefelsäure ein Molekül Wasser, so entsteht der Körper $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, dessen Bildungsweise und Structur durch folgende Formeln zur Anschauung gebracht werden:



Da diese Säure zwei Hydroxylgruppen enthält, so ist sie eine zwei-basische; ausserdem aber stellt sie ihrer Entstehung nach ein Anhydrid vor. Wir werden in der Folge sehen, dass fast alle mehr-basischen Säuren, wie die Phosphorsäure $\text{PO}(\text{OH})_3$, die Kieselsäure $\text{SiO}(\text{OH})_2$, die Chromsäure $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, durch Condensation mehrerer Moleküle unter Austritt von Wasser ähnliche Abkömmlinge, die Poly- oder Pyro-Säuren genannt werden, zu bilden befähigt sind. Auch die der schwefligen Säure entsprechende Pyrosäure ist in Form von Salzen bekannt.

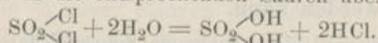
Die Dischwefelsäure ist in der sogenannten rauchenden oder Nordhäuser Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum fumans*, Vitriolöl) enthalten, die durch Erhitzen von geröstetem Eisenvitriol (FeSO_4) erhalten wird. Die Nordhäuser Schwefelsäure bildet eine dicke, öartige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,86—1,9. Kühlt man sie ab, so scheidet sich die

Pyrosulfat verwandeln. Aus diesem wird nun durch conc. Schwefelsäure die Pyroschwefelsäure in Freiheit gesetzt und im Vacuum abdestillirt:



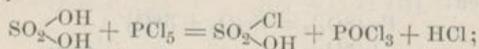
Das rückständige Natriumsulfat kann wieder in Natriumpyrosulfat übergeführt werden.

Chloride der Schwefelsäure. Unter den Chloriden (Chloranhydriden) einer Säure versteht man die Abkömmlinge, die aus ihr durch Ersatz der Hydroxylgruppen (OH) durch Chlor entstehen. Durch Wasser werden die Säurechloride in die entsprechenden Säuren übergeführt:

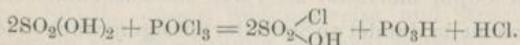


Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Säurechloride besteht in der Einwirkung von Phosphorchloriden auf die Säuren. Die Schwefelsäure enthält zwei Hydroxylgruppen; sie kann daher zwei Chloride geben.

Das erste Chlorid der Schwefelsäure $SO_2 \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ **Chlorschwefelsäure**, Chlorsulfonsäure oder Sulfurylhydroxylchlorid genannt, bildet sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Schwefelsäure:

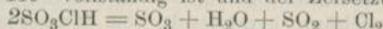


das Phosphoroxchlorid ($POCl_3$) wirkt auf weitere 2 Mol. Schwefelsäure unter Bildung von Metaphosphorsäure, Chlorwasserstoff und Chlorsulfonsäure ein:



Chlorschwefelsäure entsteht auch durch directe Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff: $SO_3 + HCl = SO_3ClH$. Am zweckmässigsten gewinnt man es, indem man durch gekühlte Schwefelsäure (15 Th.) Chlorgas leitet und allmählich Phosphortrichlorid PCl_3 (7 Th.) zutröpfeln lässt; oder indem man über feste rauchende Schwefelsäure ($S_2O_7H_2$) Chlorwasserstoff leitet, so lange noch Absorption stattfindet, und dann abdestillirt (O t t o).

Die Chlorsulfonsäure bildet eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,716 bei 18° , welche bei 158° siedet. Die Dämpfe der Chlorsulfonsäure besitzen bei einer den Siedepunkt wenig übersteigenden Temperatur die normale Dichte, erleiden aber schon gegen 180° eine Dissociation, die bei 440° vollständig ist und der Zersetzungsgleichung:

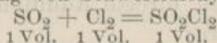


entspricht. Das Kaliumsalz der Chlorsulfonsäure $SO_2 \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OK} \end{array}$ entsteht durch directe Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit Chlorkalium.

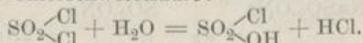
Das zweite Chlorid der Schwefelsäure, das **Schwefelsäurechlorid** oder Sulfurylchlorid *) SO_2Cl_2 entsteht: durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Schwefelsäureanhydrid, durch 12stündiges Erhitzen

*) Die Gruppe SO_2 , die in der Schwefelsäure mit 2 OH-Gruppen verbunden ist, wird Sulfuryl genannt.

von Chlorschwefelsäure auf 180° ($2\text{SO}_3\text{HCl} = \text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$), wie auch durch directe Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Chlor im Sonnenlicht:

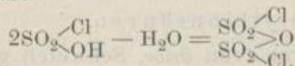


Am leichtesten erhält man es, wenn man Schwefeldioxyd und Chlorgas (gleiche Volume) in eine geräumige Flasche leitet, worin sich etwas Kampher befindet; dieser bewirkt die Verbindung der Gase zu Sulfurylchlorid. Es bildet eine farblose, bewegliche, stechend riechende und an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1,659 bei 20° , die bei 70° siedet. Mit Wasser setzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff um; mit wenig Wasser bildet sich zunächst Chlorschwefelsäure:



Die Dampfdichte des Sulfurylchlorids ist bei 184° noch normal, nimmt bei höheren Temperaturen allmählich ab und entspricht bei 440° der Zersetzungsgleichung $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$.

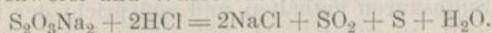
Das Chlorid der Pyroschwefelsäure, das **Pyrosulfurylchlorid** $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, entsteht durch sehr verschiedene Reactionen, namentlich bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor oder Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 auf Chlorsulfonsäure:



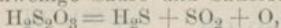
Es bildet eine dicke, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,819 bei 18° , die bei 153° siedet. Bei 183 – 210° zeigt es die normale Dampfdichte; bei höherer Temperatur erleidet es Dissociation, die bei 440° vollständig ist und der Gleichung $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 = \text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ entspricht. In Wasser löst sich das Pyrosulfurylchlorid allmählich, ohne Zischen auf, unter Zersetzung in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff; mit wenig Wasser entsteht zunächst Chlorsulfonsäure.

Das Seite 207 beschriebene **Chlorthionyl** SOCl_2 kann als das Chlorid der schwefligen Säure aufgefasst werden.

Die **Thioschwefelsäure** $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2 = \text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SH} \end{array}$, gewöhnlich unterschweflige Säure genannt, kann als Schwefelsäure betrachtet werden, worin der Sauerstoff einer Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt ist. Sie ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie aus ihren Salzen durch stärkere Säuren ausgeschieden, sogleich in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser zerfällt:



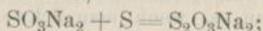
Nach Untersuchungen von Vortmann und von Vaubel zerfällt die aus den Salzen in Freiheit gesetzte unterschweflige Säure zuerst in Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Sauerstoff:



die ihrerseits in wechselnder Weise aufeinander einwirken: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, oder $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, und $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$; ein Theil der unterschwefligen Säure wird zu Tetrathionsäure oxydirt: $2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$ [vergl. Berl. Ber. (1889) 22, 1686, 2703].

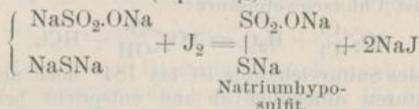
Ihre Salze, Hyposulfite, Thiosulfate oder unterschweflig-

saure Salze genannt, die für die Praxis wichtig sind (vgl. Natriumhyposulfit), entstehen durch directe Addition von Schwefel an die Salze der schwefeligen Säure;



ähnlich wie aus den schwefeligen Salzen durch Aufnahme von Sauerstoff schwefelsaure Salze gebildet werden.

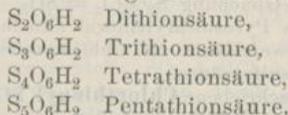
Besonders bemerkenswerth ist die Entstehung der Thioschwefelsäure bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumsulfit und Schwefelnatrium (Spring):



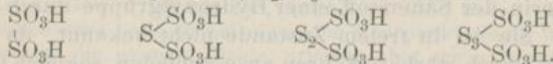
Andrerseits wird das Natriumhyposulfit durch Natriumamalgam in Natriumsulfit und Schwefelnatrium gespalten.

Polythionsäuren.

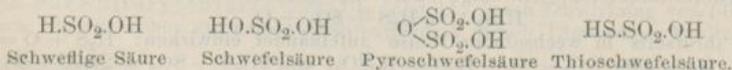
Unter Polythionsäuren (von *θειον*, Schwefel) versteht man die Säuren des Schwefels, welche 2 oder mehrere Atome Schwefel neben 6 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff im Molekül enthalten. Es sind Salze von den folgenden Säuren bekannt:



Man nimmt in diesen Säuren zwei einwerthige Gruppen SO_3H oder $^{\text{vi}}-\text{SO}_2-\text{OH}$ an, die in der Dithionsäure direct, in den anderen Säuren durch Vermittlung von S, S_2 , S_3 mit einander verbunden sind:

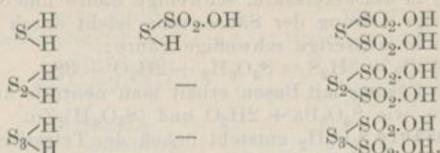


Man nennt die Gruppe SO_3H Sulfogruppe; sie ist auch in den organischen Sulfosäuren enthalten und entspricht der säurebildenden Gruppe CO_2H , die Carboxyl genannt wird. Von dieser Gruppe leiten sich (in anderer Form geschrieben) auch die bereits besprochenen Säuren ab:

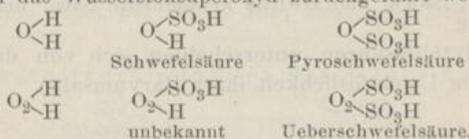


Man kann die Formeln der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure auch derart von denen der Schwefelwassertoffe SH_2 , S_2H_2 und S_3H_2 herleiten, dass man in diesen die Wasserstoffatome durch die Sulfogruppe ersetzt denkt.

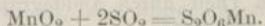
Erstreckt sich diese Substitution beim gewöhnlichen Schwefelwasserstoff nur auf ein Wasserstoffatom, so gelangt man zur Thioschwefelsäure; die entsprechenden Säuren sind in den beiden anderen Reihen nicht bekannt.



In ähnlicher Weise leiten sich vom Wasser Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure ab, während die Ueberschwefelsäure nach Michaelis und nach Richarz auf das Wasserstoffsperoxyd zurückgeführt werden muss:

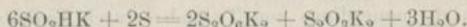


Dithionsäure $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$ ist nur in wässriger Lösung bekannt. Bei der Concentration im Vacuum und beim Erhitzen zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd. Ihr Mangansalz entsteht bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf in Wasser vertheiltes Manganhyperoxyd MnO_2 (neben Mangansulfat):



Das Mangansalz wird durch Baryumhydratlösung in das Baryumsalz übergeführt und aus diesem durch Schwefelsäure die freie Dithionsäure in wässriger Lösung abgeschieden.

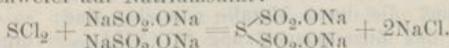
Trithionsäure $\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_2$ ist ebenfalls nicht im freien Zustande bekannt. Ihre Salze entstehen, neben unterschwefligsaurem Salz, beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von primärem Kaliumsulfid mit Schwefelblumen:



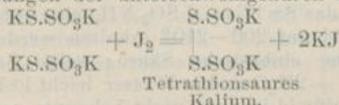
Aus ihren Salzen durch andere Säuren ausgeschieden, zerfällt die Trithionsäure sehr schnell in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. Von besonderem Interesse ist ihre Entstehung bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumsulfid und Natriumhyposulfid [Spring, Berl. Ber. (1873) 6, 1108 und (1874) 7, 1157]:



und von Chlorschwefel auf Natriumsulfid:

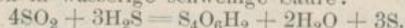


Tetrathionsäure $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$. Ihre Salze entstehen bei der Einwirkung von Jod auf die Lösungen der unterschwefligsauren Salze:



Die Reaction findet in der Maassanalyse (Jodometrie) Anwendung zur quantitativen Bestimmung von Jod und solchen Substanzen, die aus Jodkalium Jod auszuschneiden vermögen (s. Natriumthiosulfat).

Die aus den Salzen durch stärkere Säuren abgeschiedene freie Tetrathionsäure ist wenig beständig und zersetzt sich beim Concentriren ihrer wässrigen Lösung in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. Man gewinnt die wässrige Lösung der Säure sehr leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige schweflige Säure:

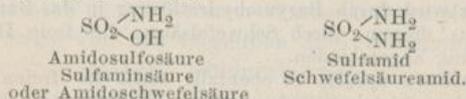


Durch Sättigen der Lösung mit Basen erhält man neutrale und saure Salze der Tetrathionsäure, wie $\text{S}_4\text{O}_6\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{S}_4\text{O}_6\text{H})_2\text{Zn}$.

Pentathionsäure $\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$ entsteht neben der Tetrathionsäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrige schweflige Säure: $5\text{H}_2\text{S} + 5\text{SO}_2 = \text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{S}$ (Wackenroder'sche Flüssigkeit; die trockenen Gase wirken nicht auf einander ein). Aus dieser Lösung haben Curtius, Shaw und Debus krystallisirte Salze der Pentathionsäure dargestellt.

Alle Polythionsäuren unterscheiden sich von der Schwefelsäure durch die Leichtlöslichkeit ihrer Baryumsalze.

Amidoderivate der Schwefelsäure. Das Amid einer Säure entsteht, indem deren Hydroxyl durch die einwerthige Amidogruppe NH_2 ersetzt wird. Von mehrbasischen Säuren giebt es infolge dessen, wie mehrere Chloride, so auch mehrere Amide, je nachdem die Hydroxylgruppen vollständig oder nur zum Theil durch Amidgruppen ersetzt sind. Von der Schwefelsäure leiten sich ab:



Sie lassen sich darstellen, indem man die entsprechenden Chloride mit trockenem Ammoniak behandelt.

Sulfamid, neuerdings von Traube durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Schwefelsäurechlorid in Chloroform dargestellt: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{SO}_2(\text{NH}_2)_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, bildet grosse, farblose Krystalle, die bei 81° schmelzen. Es ist in Wasser leicht löslich; seine Lösung reagirt neutral und schmeckt schwach bitter. Durch Alkalien oder Säuren wird es in wässriger Lösung allmählich verseift, indem sich zuerst Sulfaminsäure, dann Schwefelsäure und Ammoniak bilden, — eine Reaction, die der Zersetzung der entsprechenden Chlorverbindungen durch Wasser entspricht. Das Sulfamid enthält, ähnlich wie die Schwefelsäure, zwei Wasserstoffatome, die durch Metalle ersetzbar sind; so entsteht aus ihm ein Silbersalz der Zusammensetzung $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$ [vergl. W. Traube, Berl. Ber. 26 (1893), I, 607].

Neben dem Sulfamid entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid auch das Sulfimid SO_2NH , eine Substanz, die auch durch Erhitzen von Sulfamid auf $200-210^\circ$ erhalten werden kann. Sulfimid verhält sich wie eine einbasische Säure; seine Salze, z. B. $\text{SO}_2\text{N.K}$, $\text{SO}_2\text{N.Na}$, $(\text{SO}_2\text{N})_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut. Krystallisirtes Sulfimid ist noch nicht bekannt; es geht unter Aufnahme von Wasser leicht in Schwefelsäure und Ammoniak über (W. Traube).

Ausser diesen Verbindungen sind noch andere bekannt, die sich vom Ammoniak oder vom Hydroxylamin derart ableiten, dass darin der

direct mit Stickstoff verbundene Wasserstoff durch die einwerthige Sulfo-
gruppe SO_3H ersetzt wird. Wir erhalten dadurch die folgenden Reihen:

NH_3	HONH_2
$\text{NH}_2.\text{SO}_3\text{H}$	$\text{HO.NH.SO}_3\text{H}$
Amidoschwefelsäure (s. o.)	Hydroxylaminsulfonsäure
$\text{NH}.\text{(SO}_3\text{H)}_2$	$\text{HO.N(SO}_3\text{H)}_2$
Imidosulfonsäure	Hydroxylamin- disulfonsäure.
$\text{N(SO}_3\text{H)}_3$	
Nitrilsulfonsäure	

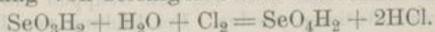
Die Säuren erster Reihe entstehen aus Ammoniak und Schwefeltrioxyd
oder Chlorsulfonsäure; ferner, ebenso wie die der zweiten, aus schwefliger
Säure und salpetriger Säure oder Hydroxylamin in wässriger Lösung
[Raschig, Ann. Chem. **241** (1887). 161; vergl. auch Seite 146].

2. Sauerstoffverbindungen des Selen und Tellurs.

SeO_2	SeO_3H_2
Selendioxyd	Selenige Säure
—	SeO_4H_2
	Selensäure

Selendioxyd SeO_2 oder Selenigsäureanhydrid entsteht
beim Verbrennen von Selen an der Luft oder in Sauerstoff und
bildet lange weisse Nadeln, die ohne zu schmelzen bei ungefähr
 320° sublimiren. In Wasser löst es sich leicht zu **seleniger Säure**
 SeO_3H_2 . Diese bildet sich auch beim Auflösen von Selen in concen-
trirter Salpetersäure. Sie krystallisirt beim Verdunsten der Lösung
in grossen farblosen Prismen, die beim Erhitzen in das Anhydrid
und Wasser zerfallen. Durch Schwefeldioxyd wird die selenige
Säure unter Ausscheidung von freiem Selen reducirt: $\text{SeO}_3\text{H}_2 +$
 $2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Se}$; ebenso, unter gleichzeitiger Abschei-
dung von Jod, durch Jodkalium in salzsaurer Lösung: $\text{SeO}_2 + 4\text{KJ}$
 $+ 4\text{HCl} = 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Se} + 2\text{J}_2$.

Selensäure SeO_4H_2 wird durch Einleiten von Chlorgas in eine
wässrige Lösung von seleniger Säure erhalten:



Die Lösung kann bis zum specif. Gewicht 2,6 concentrirt werden;
sie bildet dann eine ölartige, der Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, 95%
 SeO_4H_2 enthaltend. Aus dieser Lösung, die sich beim Erhitzen über 260°
in selenige Säure, Sauerstoff und Wasser zersetzt, haben Cameron und
Macallan die reine Säure als krystallisirte, bei 58° schmelzende Masse
erhalten. Mit Wasser liefert sie ein bei 25° schmelzendes Hydrat
 $\text{SeO}_4\text{H}_2.\text{H}_2\text{O}$. Ihr Anhydrid ist nicht bekannt. Ihre Salze heissen
Seleniate, die der selenigen Säure Selenite [vgl. Jahresber. Chem.
1889, 388].

Die Tellurverbindungen sind den Selenverbindungen sehr ähnlich.
Tellurdioxyd TeO_2 entsteht beim Verbrennen von Tellur und bil-

det eine weisse krystallinische Masse, die in der Rothglühhitze schmilzt und sublimirt. In Wasser ist es fast unlöslich. Die **tellurige Säure** TeO_3H_2 entsteht durch Auflösen von Tellur in concentrirter Salpetersäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser, worin sie schwer löslich ist, als weisse amorphe Masse ausgeschieden. Beim Erwärmen spaltet sie sich leicht in das Anhydrid TeO_3 und Wasser.

Tellursäure TeO_4H_2 . Durch Schmelzen von Tellur oder Tellurdioxyd mit Salpeter erhält man das Kaliumtellurat TeO_4K_2 , woraus durch Schwefelsäure die freie Tellursäure ausgeschieden werden kann. Sie krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 2 Mol. H_2O ($\text{TeO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) in grossen farblosen Prismen, die bei 100° alles Wasser verlieren und zu einem weissen Pulver von Tellursäure TeO_4H_2 zerfallen. Diese löst sich nur schwierig in Wasser und zeigt nur eine schwach saure Reaction. Beim vorsichtigen Erhitzen zerfällt die Tellursäure in Wasser und das Anhydrid TeO_3 , eine gelbe, in Wasser unlösliche Masse, die bei weiterem Erhitzen in Tellurdioxyd und Sauerstoff zerlegt wird.

Die Affinität der Elemente der Sauerstoffgruppe zu den Halogenen scheint, umgekehrt wie bei den Verbindungen mit Wasserstoff (S. 127), mit Erhöhung der Atomgewichte vom Sauerstoff zum Tellur gradweise zuzunehmen; Chlormonoxyd OCl_2 ist sehr unbeständig und wird unter Wärmeabsorption gebildet, die Chloride SCl_2 und SCL_4 sind nur bei niederen Temperaturen beständig, während SeCl_4 , TeCl_3 und TeCl_4 selbst in Gasform bestehen. Aehnlich scheinen sich auch die Sauerstoffverbindungen von Schwefel, Selen und Tellur zu verhalten. Die thermochemischen Verhältnisse zeigen jedoch diese Abstufung nicht, vielmehr ist die Bildungswärme der Verbindungen des Schwefels grösser als die der Selenverbindungen. Es ergibt sich dies aus der Bildungswärme der wasserfreien Dioxyde:

$$(\text{S},\text{O}_2)\text{ Gas} = 71,1 \quad (\text{Se},\text{O}_2)\text{ fest} = 57,1$$

wie auch der Säuren bei ihrer Entstehung aus den Elementen und Wasser:

$$\begin{array}{lll} (\text{S},\text{O}_2,\text{Aq}) = 78,8 & (\text{Se},\text{O}_2,\text{Aq}) = 58,2 & (\text{Te},\text{O}_2,\text{Aq}) = 77,2 \\ (\text{S},\text{O}_3,\text{Aq}) = 142,3 & (\text{Se},\text{O}_3,\text{Aq}) = 76,7 & (\text{Te},\text{O}_3,\text{Aq}) = 98,4. \end{array}$$

Das Selen giebt bei seiner Verbindung mit Sauerstoff eine geringere Wärmeentwicklung wie Schwefel und Tellur. Die Wärmetönung ändert sich bei diesen drei Elementen nicht übereinstimmend mit dem Atomgewicht. Aehnliches findet sich auch bei den Gruppen Chlor, Brom, Jod und Phosphor, Arsen, Antimon wieder. Bei Bildung von Bromsäure wird weniger Wärme frei, wie bei der von Chlor- oder Jodsäure. Das Nämliche gilt für Arsensäure verglichen mit Phosphor- und Antimonsäure. Man hat hieraus geschlossen, das mittelste Glied jeder dieser Gruppen besitze stets die geringste Affinität zum Sauerstoff; vergl. jedoch Seite 128 und 179.

3. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.

Die Halogene verbinden sich mit einem Atom Wasserstoff zu den Halogenwasserstoffen; ihre Sauerstoffsäuren enthalten ebenfalls

ein Atom Wasserstoff. Die Elemente der Schwefelgruppe enthalten in ihren Wasserstoffverbindungen und Sauerstoffsäuren 2 Atome Wasserstoff. Dem entsprechend bilden die Elemente der Stickstoffgruppe, die sich mit 3 Atomen Wasserstoff vereinigen, Säuren, die ebenfalls 3 Atome Wasserstoff enthalten:

ClH	SH ₂	PH ₃
ClO ₂ H	SO ₂ H ₂	PO ₂ H ₃
Ueberchlorsäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure
ClO ₃ H	SO ₃ H ₂	PO ₃ H ₃
Chlorsäure	Schweflige Säure	Phosphorige Säure.

Die Säuren der Stickstoffgruppe, die drei Atome Wasserstoff enthalten, wie PO₄H₃, AsO₄H₃, AsO₃H₃, werden als *normale* oder *Ortho-Säuren* (ὀρθός, recht, eigentlich, wahr) bezeichnet. Sie können durch Verlust eines Moleküls Wasser in einbasische Säuren übergehen, die nur 1 Atom Wasserstoff enthalten und *Meta-Säuren* genannt werden (μετά — Präposition, die hier eine Zustandsänderung ausdrückt):

PO ₄ H ₃	PO ₃ H
Orthophosphorsäure	Metaphosphorsäure
AsO ₃ Na ₃	AsO ₃ Na
Orthoarsenigsaures Natrium	Metaarsenigsaures Natrium.

Von diesen Metasäuren sind die des Phosphors weniger beständig, als die normalen Orthosäuren, in die sie durch Wasseraufnahme leicht übergehen. Beim Stickstoff dagegen sind die Orthosäuren weniger beständig und bestehen nur in einigen Salzen. Die gewöhnlichen Säuren und Salze des Stickstoffs gehören der Metareihe an, enthalten also nur ein Atom Wasserstoff (bez. Aequiv. Metall):

(NO ₄ H ₃)	NO ₃ H
Orthosalpetersäure	gew. Salpetersäure
(NO ₃ H ₃)	NO ₂ H
Orthosalpetrige Säure	gew. salpetrige Säure.

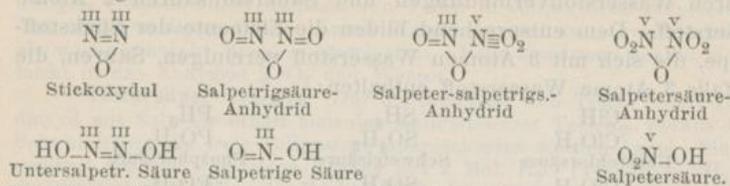
Durch weiteren Austritt von Wasser entstehen die Säureanhydride (vgl. S. 204).

1. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

N ₂ O ₅	NO ₃ H
Stickstoffpentoxyd	Salpetersäure
N ₂ O ₃	NO ₂ H
Stickstofftrioxyd	Salpetrige Säure
N ₂ O	(NOH) ₂
Stickoxydul	Untersalpetrige Säure.

Ausser diesen Verbindungen giebt es noch: Stickstofftetroxyd N₂O₄ — das gemischte Anhydrid der salpetrigen Säure und Salpetersäure —; ferner das Stickstoffdioxyd NO₂ und das Stickoxyd NO, die keine Säuren bilden.

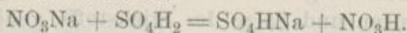
Die Structur dieser Verbindungen kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



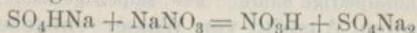
Die Salze der Salpetersäure werden Nitrate, die der salpetrigen Säure Nitrite genannt.

Salpetersäure NO_3H . Die Salpetersäure findet sich in der Natur nur in Form von Salzen, als Kali-, Natron- und Kalksalpeter (vergl. diese), die durch Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen bei Gegenwart starker Basen und von *Bacillus nitrificans* entstehen. Als Ammoniumsalz ist sie zuweilen in der Luft enthalten. Die freie Säure entsteht in geringer Menge bei anhaltendem Durchleiten elektrischer Funken durch feuchte Luft. Die Hauptquelle für die Salpetersäure ist der Chilisalpeter.

Zur Darstellung der Salpetersäure erhitzt man in einer Retorte Kalium- oder Natriumnitrat mit Schwefelsäure, wobei Salpetersäure in die gekühlte Vorlage überdestillirt und primäres Natrium- oder Kaliumsulfat hinterbleibt:



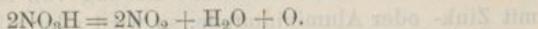
Wenn man auf 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Nitrat anwendet, so wirkt das auch hier zuerst entstehende saure schwefelsaure Salz bei erhöhter Temperatur auf das zweite Molekül Nitrat gemäss folgender Gleichung ein:



Die hierzu nöthige Temperatur ist jedoch so hoch, dass ein Theil der Salpetersäure dabei zerfällt (s. unten).

Die völlig wasserfreie Salpetersäure wurde bis jetzt noch nicht erhalten; die höchst concentrirte Säure (99,8% NO_3H) ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,56 bei 0° ; bei -47° erstarrt sie krystallinisch. Diese Salpetersäure erleidet schon bei mittlerer Temperatur eine theilweise Zersetzung (ähnlich wie die Schwefelsäure) in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxid NO_2 , das sich in der Säure mit gelbbrauner Farbe löst; die farblose Säure färbt sich daher beim Stehen, namentlich im Sonnenlicht, bald gelb. Bei 86° fängt die Säure unter theilweiser Zersetzung zu sieden an; die ersten Portionen sind durch gelöstes Stickstoffdioxid gelblich gefärbt, während später farblose wasserhaltige Säure über-

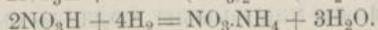
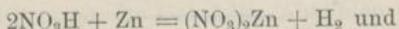
destillirt. Vollständig wird die Salpetersäure in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser zersetzt, wenn man ihre Dämpfe auf etwa 260° erhitzt:



Mit Wasser mischt sich die Salpetersäure in jedem Verhältniss. Destillirt man ihre verdünnte wässerige Lösung, so geht anfangs fast reines Wasser über; die Siedetemperatur steigt allmählich; zwischen 120° und 121° destillirt eine Lösung, die 68% NO_3H enthält und das spec. Gew. 1,414 bei 15° zeigt. Es ist dies die gewöhnliche conc. Salpetersäure des Handels. Durch Destillation derselben mit 5 Theilen Schwefelsäure lässt sich leicht fast wasserfreie Salpetersäure erhalten, die durch einen Luftstrom von Stickstoffdioxyd NO_2 zu befreien ist.

Gewöhnlich sieden die Anhydride der Säuren bei einer niedrigeren Temperatur, als die Säuren selbst (Schwefelsäureanhydrid SO_3 ist flüchtiger als Schwefelsäure SO_4H_2). Der höhere Siedepunkt der wässerigen Salpetersäure erklärt sich hiernach wahrscheinlich daraus, dass die Lösung das Hydrat $\text{NO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, d. h. die Ortho-Salpetersäure $\text{NO}_4\text{H}_3 = \text{NO}(\text{OH})_3$ (vgl. S. 217 und 227) enthält. Die bei 121° siedende Lösung enthält indessen etwas mehr Wasser als diesem Hydrate entspricht (ähnlich wie auch die destillierte Schwefelsäure Wasser enthält), so dass sie als ein Gemenge des Trihydrates $\text{NO}(\text{OH})_3$ und des Pentahydrates $\text{N}(\text{OH})_5$ betrachtet werden kann.

Die Salpetersäure ist eine starke Säure, die fast alle Metalle (mit Ausnahme von Gold und Platin) löst oder oxydirt. Auch fast alle Metalloide, wie Schwefel, Phosphor, Kohle, werden durch sie in die entsprechenden Säuren übergeführt. Ueberhaupt ist die Salpetersäure ein starkes Oxydationsmittel, zerstört die organischen Farbstoffe und entfärbt leicht Indigolösung. Hierbei wird die Salpetersäure selbst zu niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs (NO und NO_2) desoxydirt. Durch einige Körper wird die Salpetersäure sogar zu Ammoniak reducirt. Bringt man z. B. Zink in verdünnte Salpetersäure (von 5–6%), so wird es aufgelöst, ohne dass sich Wasserstoff entwickelt. Der Wasserstoff wirkt sogleich in statu nascendi auf die überschüssige Salpetersäure ein und reducirt sie zu Ammoniak, das mit Salpetersäure ein Ammoniumsalz bildet; in der Lösung ist daher ausser Zinknitrat noch Ammoniumnitrat enthalten:



Wenn die wässerige Salpetersäure weniger verdünnt ist (mehr als 10% NO_3H enthält), so wird sie durch Zink, wie auch durch andere Metalle, nicht zu Ammoniak, sondern zu den Stickstoffoxyden N_2O , NO , N_2O_3 und N_2O_4 reducirt; und zwar entstehen um so höhere Oxyde, je concentrirter die Säure ist.

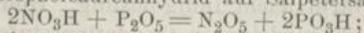
Noch leichter findet die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung statt. Behandelt man eine alkalische Lösung von salpetersauren Salzen mit Zink- oder Aluminiumfeile, so wird aller Stickstoff der Salpetersäure in Ammoniak übergeführt ($\text{NO}_3\text{H} + 4\text{H}_2 = \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$). Bei der Einwirkung von Zinn auf Salpetersäure entsteht neben Ammoniak auch Hydroxylamin (S. 146).

Die Salpetersäure bildet fast ausschliesslich Salze mit 1 Aeq. der Metalle, von der Form NO_3Me (vgl. S. 227); sie werden Nitrate genannt und sind ausnahmslos in Wasser leicht löslich.

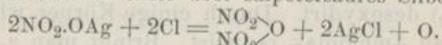
Rothe rauchende Salpetersäure (*Acidum nitricum fumans*) nennt man eine Salpetersäure, die viel Stickstoffdioxyd aufgelöst enthält. Man erhält sie durch Destillation von 2 Mol. Salpeter mit 1 Mol. Schwefelsäure (s. S. 228), oder einfacher durch Destillation der käuflichen Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure. Sie hat gewöhnlich das spec. Gew. 1,5–1,54 und wirkt noch stärker oxydirend als die farblose Salpetersäure.

Ein Gemenge von 1 Volum Salpetersäure und 3 Volumen concentrirter Salzsäure wird Königswasser genannt, weil es Gold und Platin, die von den beiden einzelnen Säuren nicht angegriffen werden, aufzulösen vermag. Die stark oxydirende Wirkung der Mischung beruht auf der Anwesenheit von freiem, durch Oxydation der Salzsäure entstandenem Chlor und der beiden Chlorverbindungen NO_2Cl und NOCl , die als die Chloride der Salpetersäure und salpetrigen Säure betrachtet werden können.

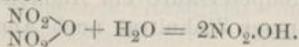
Salpetersäure-anhydrid N_2O_5 , **Stickstoffpentoxyd**, entsteht durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Salpetersäure:



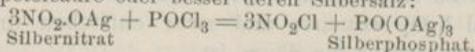
ferner beim Ueberleiten von Chlor über salpetersaures Silber:



Das Anhydrid bildet farblose rhombische Prismen, die bei 30° schmelzen und bei 47° unter theilweiser Zersetzung sieden. Es ist sehr unbeständig, zersetzt sich leicht in Untersalpetersäure N_2O_4 und Sauerstoff und explodirt zuweilen von selbst. Mit Wasser bildet es unter starker Wärmeentwicklung Salpetersäure:

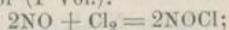


Nitrylchlorid oder Nitroxylechlorid NO_2Cl , das Chlorid der Salpetersäure (vgl. S. 220), soll durch Vereinigung von Stickstoffdioxyd mit Chlor entstehen, wie auch, nach der allgemeinen Bildungsweise der Säurechloride (S. 220), durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor oder Phosphoroxychlorid auf Salpetersäure oder besser deren Silbersalz:

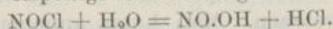


Es soll eine schwere, gelbliche, schon bei $+5^{\circ}$ siedende Flüssigkeit sein, die sich mit Wasser sofort in Salzsäure und Salpetersäure zersetzt. Indessen ist das Bestehen dieser Verbindung durch Versuche von Geuther in Frage gestellt [Ann. Chem. **245** (1888), 98].

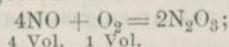
Nitrosylchlorid NOCl, das als das Chlorid der salpetrigen Säure NO.OH aufgefasst werden kann, entsteht durch Vereinigung von Stickoxyd (2 Volume) mit Chlor (1 Vol.):



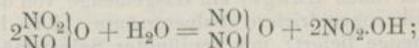
ferner durch Einwirkung von Phosphorchlorid PCl_5 auf flüssiges Stickstofftetroxyd N_2O_4 in der Kälte. Die entweichenden rothgelben Dämpfe werden durch Abkühlung auf -20° zu einer rothen Flüssigkeit condensirt vom spec. Gew. 1,416 bei -12° , die constant bei $+2^{\circ}$ siedet (Geuther). Durch Wasser wird das Nitrosylchlorid (als Chlorid der salpetrigen Säure) in Chlorwasserstoff und salpetrige Säure zerlegt:



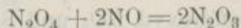
Salpetrigsäure-anhydrid N_2O_3 , **Stickstofftrioxyd**, bildet sich durch directe Vereinigung von Stickoxyd (4 Volume) mit Sauerstoff (1 Volum) bei ungefähr -18° :



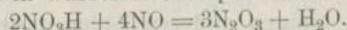
beim Vermischen von flüssigem Stickstofftetroxyd N_2O_4 mit wenig kaltem Wasser:



beim Einleiten von Stickoxyd in flüssiges Stickstofftetroxyd unter -21° :



und von Stickoxyd in wasserfreie Salpetersäure:

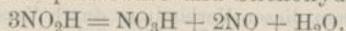


Am leichtesten gewinnt man es durch Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure As_2O_3 , wobei zugleich Sticktetroxyd N_2O_4 gebildet wird (s. unten), wovon es leicht durch fractionirte Destillation und Condensation getrennt werden kann.

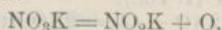
Das Salpetrigsäure-anhydrid ist unter -21° eine rein indigoblaue Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,449 bei 0° . Sie beginnt bei $3,5^{\circ}$ zu sieden. Hierbei erleidet es eine Zersetzung; seine Dämpfe bestehen aus einem Gemenge von Stickstofftetroxyd mit Stickoxyd ($\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{NO}$) (s. o.), die sich beim Abkühlen wieder zu flüssigem Salpetrigsäure-anhydrid vereinigen. Dieses besteht daher nur im flüssigen Zustande und in diesem beginnt schon bei -21° die Dissociation [Geuther, Ann. Chem. **245** (1888), 96; vgl. auch Lunge u. Porschnew, Zeitschr. f. anorg. Chem. **7** (1894), 210].

Mit wenig kaltem Wasser mischt sich das Salpetrigsäure-anhydrid, indem es wahrscheinlich salpetrige Säure bildet ($\text{N}_2\text{O}_3 +$

$\text{H}_2\text{O} = 2\text{NO}_2\text{H}$); durch mehr Wasser und in der Wärme wird es unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxydgas zersetzt:



Die **Salpetrige Säure** NO_2H ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihre Salze (Nitrite) werden durch Glühen von salpetersauren Salzen gewonnen:

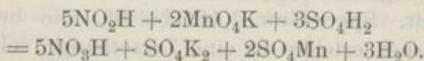


Die Sauerstoffentziehung wird befördert, wenn man der Schmelze oxydirbare Metalle, wie z. B. Blei, hinzufügt (s. Kalium- und Natriumnitrit).

Giebt man zu salpetrigsauren Salzen Schwefelsäure, so entwickeln sich braune Dämpfe, die aus Stickstoffdioxyd NO_2 und Stickoxyd NO bestehen. Man kann annehmen, dass hierbei die zuerst freigemachte salpetrige Säure in Wasser und ihr Anhydrid zerlegt wird, das, wie wir oben gesehen haben, in Stickstoffdioxyd NO_2 und Stickoxyd NO zerfällt. Aehnlich zusammengesetzte rothbraune Dämpfe werden erhalten, wenn man Salpetersäure auf Stärkemehl oder besser auf Arsenigsäure-anhydrid (As_2O_3) einwirken lässt.

Bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 spec. Gew. entsteht hierbei (nach Lunge) ein Gasgemenge von der Zusammensetzung N_2O_3 , während concentrirtere Salpetersäure (1,4–1,5) ein an Dioxyd reicheres Gemenge liefert; mit verdünnter Salpetersäure entsteht hauptsächlich Stickoxyd NO neben wenig Dioxyd NO_2 .

Die in Lösung ausgeschiedene salpetrige Säure und ihre Zersetzungsproducte (Stickstoffdioxyd NO_2 und Stickoxyd NO) wirken stark oxydirend, scheiden z. B. aus den löslichen Jodmetallen freies Jod ab. In einigen anderen Fällen dagegen wirken sie reducirend; so wird z. B. die angesäuerte rothe Lösung von Kaliumpermanganat durch Hinzufügen salpetrigsaurer Salze entfärbt, wobei die salpetrige Säure sich zu Salpetersäure oxydirt. In sehr verdünnter wässriger Lösung findet die Einwirkung nach folgender Gleichung statt:



Diese Reaction dient zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure im freien Zustande und in ihren Salzen (s. S. 235).

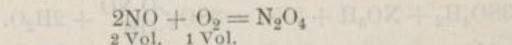
Stickstofftetroxyd N_2O_4 und **Stickstoffdioxyd** NO_2 (früher Untersalpetersäure genannt). Das Stickstofftetroxyd N_2O_4 vermag nur bei niederen Temperaturen zu bestehen; es erleidet bei steigender Temperatur eine allmähliche Zersetzung in die einfacheren Moleküle des Dioxyds NO_2 , die sich beim Abkühlen wieder zu

N_2O_4 vereinigen. Wir begegnen hier dem bemerkenswerthen Falle einer schon bei mittlerer Temperatur stattfindenden Dissociation. Das Tetroxyd N_2O_4 ist farblos, während das Dioxyd NO_2 rothbraun gefärbt ist; mit zunehmender Temperatur wird daher in dem Maasse, als die Moleküle N_2O_4 zerfallen, die Färbung immer dunkler.

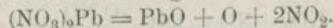
Das Stickstofftetroxyd N_2O_4 stellt bei mittlerer Temperatur eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,49 dar. Auf -20^0 abgekühlt, erstarrt es zu einer farblosen krystallinischen Masse, die bei -12^0 schmilzt. Bei 0^0 wird in Folge der beginnenden Dissociation die anfangs farblose Flüssigkeit gelb; mit steigender Temperatur nimmt die Färbung an Stärke zu. Bei 26^0 beginnt die Flüssigkeit zu sieden und verwandelt sich in einen gelbbraunen Dampf, der mit steigender Temperatur beständig dunkler wird.

Die theoretische Dampfdichte des Stickstofftetroxyds N_2O_4 (mit dem Molekulargewicht = 91,86) beträgt 45,9, während diejenige des Dioxyds NO_2 (45,9) = 22,9 ist. Bei der Siedetemperatur des flüssigen Körpers, bei 26^0 , ist nun die Dampfdichte zu 38 gefunden worden; hieraus berechnet sich, dass bei dieser Temperatur $34,4\frac{0}{10}$ der Moleküle N_2O_4 in die Moleküle NO_2 zerfallen sind. Wir müssen daraus schliessen, dass die Dissociation des Körpers N_2O_4 bereits im flüssigen Zustande beginnt, was durch die schon bei 0^0 auftretende gelbe Färbung bestätigt wird. Eine ähnliche Dissociation im flüssigen Zustande zeigt, wie wir gesehen haben (S. 216), auch die Schwefelsäure. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte des Dampfes beständig ab, wird endlich bei 150^0 constant und beträgt dann 22,9. Alsdann sind alle Moleküle N_2O_4 in die einfacheren Moleküle NO_2 zerfallen; bei dieser Temperatur ist auch die Dunkelheit der Färbung am stärksten.

Das Stickstofftetroxyd entsteht durch directe Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff, wenn elektrische Funken durch das Gemisch der trockenen Gase schlagen; ferner von zwei Volumen Stickoxyd mit einem Volum Sauerstoff:

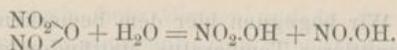


Bequemer erhält man es durch Erhitzen von trockenem salpetersaurem Blei, das hierbei nach folgender Gleichung zerfällt:

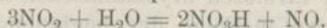


Die entweichenden Dämpfe verdichten sich in der gekühlten Vorlage zu flüssigem Stickstofftetroxyd N_2O_4 .

Die verschiedene molekulare Zusammensetzung des Stickstofftetroxydes bei niedriger und höherer Temperatur äussert sich auch in seinen chemischen Reactionen. Wir sahen, dass bei der Einwirkung von wenig kaltem Wasser das Tetroxyd in Salpetrigsäureanhydrid und Salpetersäure zerlegt wird (S. 231). Mit überschüssigem kalten Wasser, wie auch mit einer wässerigen Lösung der Alkalien, bildet es Salpetersäure und salpetrige Säure, bez. deren Salze:



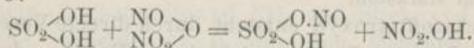
Beide Reactionen zeigen deutlich, dass das flüssige Tetroxyd N_2O_4 das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure darstellt (s. S. 228), ähnlich wie der Körper Cl_2O_4 das gemischte Anhydrid der Chlorsäure und der chlorigen Säure (S. 199). Durch warmes Wasser dagegen wird das Tetroxyd zuerst in das Dioxyd NO_2 gespalten, woraus dann Salpetersäure und Stickoxyd entsteht:



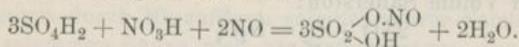
Das Tetroxyd und das Dioxyd besitzen stark oxydirende Eigenschaften; viele Körper verbrennen in ihren Dämpfen; aus den löslichen Jodmetallen scheiden sie freies Jod aus.

Mehrere Metalle nehmen, wenn sie aus ihren Oxyden durch Reduction mit Wasserstoff frisch dargestellt sind, bei niedriger Temperatur grosse Mengen von Stickstoffdioxyd auf, z. B. Kupfer ungefähr das 1000fache seines Volums. Hierbei entstehen sogenannte „Nitrometalle“. Das Nitrokupfer Cu_2NO_2 ist ein amorpher Körper, der sich mit Wasser unter Bildung von Stickoxyd, Kupfer, Kupfernitrit und -nitrat zersetzt [Berl. Ber. 26 (1893), IV, 361].

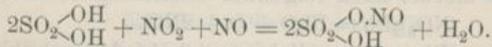
Nitrosylschwefelsäure $\text{SO}_2\text{NH} = \text{SO}_2\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$. Diese Verbindung, auch Nitrosulfonsäure genannt, die als Zwischenprodukt bei der technischen Darstellung der Schwefelsäure (vgl. S. 213), wie auch für die analytische Bestimmung der Stickstoffoxyde von Bedeutung ist, entsteht beim Einleiten von Stickstofftetroxyd in concentrirte Schwefelsäure:



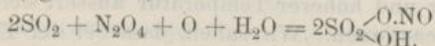
Stickoxyd NO wird durch reine Schwefelsäure nicht absorbirt, wohl aber, wenn sie Salpetersäure enthält:



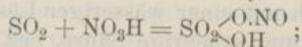
Daher bildet sich Nitrosylschwefelsäure auch beim Einleiten sog. salpetriger Dämpfe in conc. Schwefelsäure:



Die Nitrosylschwefelsäure entsteht auch, wenn Schwefligsäureanhydrid, Stickstofftetroxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zusammen treffen (vgl. S. 213):

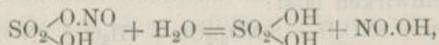


Am leichtesten erhält man sie, wenn man in stark abgekühlte wasserfreie Salpetersäure Schwefeldioxyd einleitet:



es entsteht ein dicker Brei, den man auf porösen Thonplatten im Exsiccator trocknet.

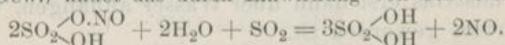
Die Nitrosylschwefelsäure bildet eine blättrig oder körnig krystallinische, farblose Masse (Bleikammerkrystalle, S. 213); sie schmilzt gegen 73°, indem sie sich in ihr Anhydrid (s. u.), in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zersetzt. An feuchter Luft zerfließt sie und zerfällt dabei in Schwefelsäure und salpetrige Säure:



von denen die letzte theilweise in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt wird (S. 232).

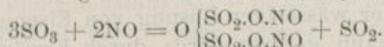
In conc. Schwefelsäure löst sich die Nitrosylschwefelsäure unverändert auf; die Lösung, nitrose Säure genannt, die auch bei der Schwefelsäurefabrikation im Gay-Lussachurm entsteht (S. 214), ist sehr beständig und kann unzersetzt destillirt werden. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt sie anfangs unverändert, bis das spec. Gewicht der Lösung 1,55—1,50 (51—48° Bé.) beträgt; alsdann entweichen, namentlich beim Erwärmen, die Stickstoffoxyde. Gießt man die nitrose Säure in viel Wasser, so zerfällt die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure und salpetrige Säure, die theilweise weiter in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt wird. Man erhält daher beim Titiren der salpetrigen Säure mittelst Chamäleonlösung (MnO_4K — s. S. 232) nur dann der Nitrosylschwefelsäure entsprechende Resultate, wenn diese in die Chamäleonlösung gegossen wird (Lunge).

Schüttelt man die nitrose Säure mit Quecksilber, so werden alle Stickstoffoxyde und Stickstoffsäuren unter Bildung von Stickoxyd NO zerlegt — ein Verfahren, das zur Gehaltsbestimmung der nitrosen Säure mittelst des sog. Nitrometers dient. Durch Verdünnen mit Wasser und Erwärmen werden aus der nitrosen Säure alle Stickoxyde ausgetrieben (s. o.). Leichter und vollständig (schon bei einer Concentration von 58° Bé. = 1,679 sp. Gew.) findet das durch Einwirkung von Schwefeldioxyd statt:



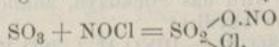
Hierauf beruht die denitrende Wirkung des Gloverthurms (s. S. 214).

Das Anhydrid der Nitrosylschwefelsäure $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_9 = \text{O} \begin{array}{l} \text{SO}_2.\text{O.NO} \\ \text{SO}_2.\text{O.NO} \end{array}$ entsteht, wenn sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird (neben Schwefelsäure, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd — s. S. 231). In reinem Zustande gewinnt man es durch Sättigen von Schwefelsäureanhydrid mit Stickoxydgas:



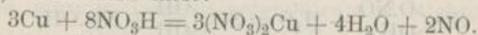
Es bildet eine krystallinische, farblose Masse, die bei 217° schmilzt und gegen 360° unzersetzt siedet. Durch viel Wasser wird es gleich der Nitrosylschwefelsäure zersetzt.

Das Chloranhydrid der Nitrosylschwefelsäure $\text{SNO}_4\text{Cl} = \text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{O.NO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Cl} \end{array}$ entsteht durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Nitrosylchlorid:

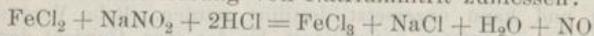


Es bildet weisse Blätter, wird beim Erhitzen in seine Componenten zersetzt und zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure, Salzsäure und salpetrige Säure.

Stickoxyd NO bildet sich beim Auflösen verschiedener Metalle in verdünnter Salpetersäure, indem der freiwerdende Wasserstoff *in statu nascendi* einen anderen Theil der Säure reducirt. Man gewinnt es, indem man auf Kupferdrehspähne Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 einwirken lässt:



Am besten übergiesst man dünne Kupferblechstreifen mit einer gesättigten Lösung von Kalisalpeter und fügt allmählich aus einem Tropftrichter conc. Schwefelsäure hinzu; oder man lässt zu einer salzsauren Lösung von Eisenchlorür oder Eisenvitriol nach und nach eine conc. Lösung von Natriumnitrit zufließen:

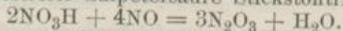


[vergl. Thiele, Ann. Chem. (1889) 253, 246].

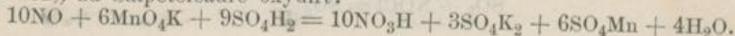
Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich. Einen gleichmässigen Strom sehr reinen Stickoxyds erhält man durch Uebergiessen von Quecksilber mit conc. Schwefelsäure, welcher etwa zwei Procente Natriumnitrit zugesetzt sind [Emich, Monatsch. f. Chem. (1892) XIII, 73]. Ebenso durch Vermischen von Nitritlösung mit einer solchen von Ferrocyankalium und Essigsäure [Deventer, Berl. Ber. 26 (1893) I, 589]. Es entweicht ein farbloses Gas, das an der Luft sogleich braune Dämpfe bildet, da es sich mit deren Sauerstoff zu Stickstoffdioxid NO₂ verbindet. Man muss daher erst alle Luft aus dem Entwicklungsapparate durch Stickoxyd verdrängen lassen, und das Gas erst dann über Wasser auffangen, wenn es im Apparate farblos geworden ist.

Das Stickoxyd bildet ein farbloses Gas vom spec. Gew. 14,98 (H = 1) oder 1,038 (Luft = 1); die Gasdichte bleibt auch bei -100° unverändert (in Beziehung zu Luft von derselben Temperatur, V. Meyer). Stickoxyd gehört zu den schwer verdichtbaren Gasen; seine kritische Temperatur beträgt -93°, der kritische Druck 71 Atmosphären (s. S. 49). In Wasser ist es wenig löslich; es löst sich aber leicht in einer wässerigen Lösung von Eisenoxydsalz, wobei dieselbe dunkelbraun gefärbt wird; durch Erwärmen wird es aus dieser Lösung wieder ausgetrieben.

In Salpetersäure löst sich Stickoxyd leicht auf. Je nach der Concentration der Säure färbt sich die Lösung braun, gelb, grün und blau, indem schliesslich mit wasserfreier Salpetersäure Stickstofftrioxyd gebildet wird:



Durch Chamäleonlösung wird das Stickoxyd, ähnlich der salpetrigen Säure (S. 232), zu Salpetersäure oxydirt:

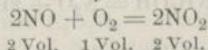


Das Stickoxyd enthält 53,3% Sauerstoff und vermag daher die Verbrennung einiger Körper zu unterhalten; es bedarf jedoch zur vorhergehenden Trennung des Sauerstoffs vom Stickstoff kräftiger Reactionen. Daher fährt Phosphor im Stickoxydgas zu brennen fort, während eine Schwefelflamme, die nur wenig Wärme entwickelt, verlischt; glimmende Kohle verlischt ebenfalls in dem Gase, während ein lebhaft brennender Holzspahn in ihm weiter brennt. Schwenkt man einen mit Stickoxydgas gefüllten Cylinder mit einigen Tropfen von leicht flüchtigem Schwefelkohlenstoff (CS_2) aus, und nähert man dann der Mündung eine Flamme, so verbrennen die Schwefelkohlenstoffdämpfe im Stickoxydgase mit ruhiger, hell leuchtender Flamme, die Strahlen von starker chemischer Wirksamkeit aussendet; der Kohlenstoff und Schwefel des Schwefelkohlenstoffs verbinden sich hierbei mit dem Sauerstoff des Stickoxydes.

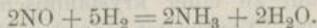
Das Stickoxyd ist eine stark endothermische Verbindung (s. S. 240) und daher explosionsfähig (s. S. 18). In der That lässt es sich zur Explosion bringen, wenn man in ihm eine geringe Menge Knallquecksilber entzündet (Berthelot).

Die Wärmemenge, die beim Verbrennen von Phosphor, Kohle oder anderen Substanzen in Stickoxydgas entwickelt wird, ist um 21,5 Calorien grösser als diejenige, die beim Verbrennen dieser Körper in Sauerstoff frei wird. Dies kann nur daraus erklärt werden, dass zur Trennung der Moleküle NO in N und O weniger Wärme nöthig ist, als zur Trennung der zu Molekülen vereinigten Sauerstoffatome — ein fernerer Beweis dafür, dass die Moleküle des Sauerstoffs (wie auch der anderen Elemente) aus Atomen bestehen (s. S. 129).

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Stickoxyd sogleich zu braunen Dämpfen von Stickstoffdioxyd:

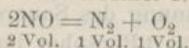


Mit weniger Sauerstoff entsteht Salpetrigsäure-Anhydrid (S. 231). Auch mit Chlor verbindet sich Stickoxyd direct, und zwar zu Nitrosylchlorid $NOCl$ (S. 231); mit Brom verbindet es sich zu Nitrosylbromid $NOBr$. In der Rothglühhitze setzt sich Stickoxyd in Stickstoffdioxyd und Stickstoff um. Mit Wasserstoff bildet es bei mässigem Erhitzen Wasser und Stickstoff: $NO + H_2 = N + H_2O$; ein Gemenge beider Gase verbrennt mit weisser Flamme. Leitet man ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff über Platinschwamm, so entstehen Wasser und Ammoniak:



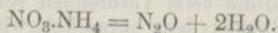
Die volumetrische Analyse des Stickoxydes kann in derselben Weise ausgeführt werden, wie die des Chlorwasserstoffs: durch Erhitzen mit Natrium; vgl. S. 83. Das Natrium verbindet sich mit dem Sauerstoff des Stickoxyds, dessen Stickstoff frei wird; sein

Volum beträgt genau die Hälfte des Volumens vom angewandten Stickoxydgase, wie das aus der Formel NO folgt:



Die Molekularformel des Stickoxydes ist $\text{NO} = 29,97$ (auch bei -100° , s. S. 236), da seine Gasdichte 14,98 ($H = 1$) beträgt. Das Stickoxyd NO, das Stickstoffdioxyd NO_2 und das Chlordioxyd ClO_2 (S. 198) bilden auffällige Ausnahmen von den allgemeinen Regeln über die Valenz der Elemente. Gewöhnlich wechselt die Valenz aus einer ungeraden Zahl in eine ungerade, aus einer geraden Zahl in eine gerade (S. 191). Der Stickstoff ist gewöhnlich 5- und 3-werthig; in den angeführten Verbindungen scheint er aber 2- und 4-werthig zu sein. Dieses anormale Verhalten des Stickstoffs findet eine theilweise Erklärung in der Stellung, die er im periodischen System der Elemente einnimmt.

Stickoxydul N_2O bildet sich neben Stickoxyd bei der Einwirkung von Zink oder Zinn auf Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1. Am leichtesten erhält man es in reinem Zustande durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium, das von 170° an in Wasser und Stickoxydul zerfällt:



Gegen 240° wird die Zersetzung sehr lebhaft und ist manchmal von Explosionen begleitet. Zweckmässig ist es, ein gut getrocknetes Gemisch äquivalenter Mengen von salpetersaurem Natrium und schwefelsaurem Ammonium anzuwenden. Die Reaction verläuft alsdann von 230° an ruhig und ohne Explosionen (Smith).

Bemerkenswerth ist die Bildung von Stickoxydul aus dem mit salpetersaurem Ammonium isomeren salpetrigsaurem Hydroxylamin, das schon in wässriger Lösung leicht und glatt nach der Gleichung:

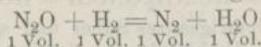


zerfällt (V. Meyer).

Das Stickoxydul ist ein farbloses Gas von süßlichem Geschmack und schwachem Geruch. Seine Dichte beträgt 21,9 ($H = 1$) oder 1,52 (Luft = 1), entsprechend der Molekularformel $\text{N}_2\text{O} = 43,98$. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich (1 Volum Wasser löst bei 0° 1,305 Vol. N_2O); es muss daher über warmem Wasser oder über Quecksilber aufgefangen werden. Durch Druck und Abkühlung kann es ziemlich leicht zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,937 verdichtet werden, die unter gewöhnlichem Druck bei $-89,8^\circ$ siedet. Bei schnellem Verdampfen erstarrt das flüssige Stickoxydul zu einer krystallinischen Masse, die bei $-102,3^\circ$ wieder schmilzt. Verdunstet man das flüssige Stickoxydul unter der Luftpumpe, so erniedrigt sich seine Temperatur bis auf -140° (vergl. S. 49). Kritische Temperatur: $+38,8^\circ$; krit. Druck: 77,5 Atmosphären.

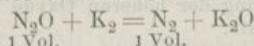
Ogleich das Stickoxydul weniger Sauerstoff enthält, als das

Stickoxyd, so unterhält es doch die Verbrennung vieler Körper leichter als dieses, da es sich leichter in Sauerstoff und Stickstoff spaltet. Ein glimmender Spahn entzündet sich in ihm wie in Sauerstoff; Phosphor verbrennt mit hell leuchtender Flamme; eine Schwefelflamme indessen, die wenig Wärme entwickelt, verlischt in ihm. Aehnlich wie das gasförmige Stickoxydul wirkt auch das flüssige; eine auf dessen Oberfläche geworfene glühende Kohle verbrennt mit hellem Lichte. Ein Gemenge gleicher Volume von Stickoxydul und Wasserstoff explodirt ähnlich wie Knallgas, nur etwas schwächer:

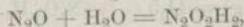


Vom Sauerstoff, dem es mithin sehr ähnlich ist, unterscheidet sich das Stickoxydul leicht dadurch, dass es mit Stickoxyd gemengt keine braunen Dämpfe bildet, wie das beim Sauerstoff geschieht. Mit Sauerstoff vermag es sich nicht zu vereinigen. Leitet man Stickoxydul durch eine glühende Röhre, so zerfällt es in Stickstoff und Sauerstoff. In geringer Menge eingeathmet, erzeugt es einen rauschartigen Zustand, es ist daher Lach- oder Lustgas genannt worden.

Die Volum-Zusammensetzung des Stickoxyduls lässt sich auf die nämliche Weise erschliessen, wie die des Stickoxyds, indem man in einem bestimmten Volum des Gases Kalium erhitzt. Man findet hierbei, dass aus einem Volum Stickoxydul das gleich grosse Volum Stickstoff entsteht — wie das der Molekularformel entspricht:



Untersalpetrige Säure $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2 = \text{HO}_\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{OH}$, Nitrosylsäure. Wie dem Stickstoffpentoxyd und Stickstofftrioxyd die Salpetersäure und die salpetrige Säure entsprechen, so kann das Stickoxydul als das Anhydrid der untersalpetrigen Säure aufgefasst werden:



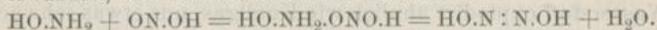
obgleich diese nicht durch Hydratation von Stickoxydul gebildet wird; dagegen giebt die untersalpetrige Säure, wenn ihr mittelst Schwefelsäure Wasser entzogen wird, Stickoxydul.

Die untersalpetrige Säure erhält man in wässriger Lösung durch Zersetzen ihres Silbersalzes, des sog. Nitrosylsilbers, mittelst Salzsäure. Die Lösung ist farblos, stark sauer und ziemlich beständig. Durch Silbernitrat wird aus ihr wieder das Silbersalz gefällt. Sie entfärbt weder Jodlösung, noch macht sie aus Jodiden Jod frei. Chamäleonlösung wird durch sie reducirt, indem sie in Salpetersäure übergeht.

Die Alkalisalze der untersalpetrigen Säure entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgame auf die salpetersauren und salpetrigsauren Salze, oder von frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat auf Natriumnitrit ferner durch Elektrolyse der salpetrigsauren Salze. Durch Neutralisiren der Lösung mit Essigsäure oder Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat

gewinnt man das Silbersalz $N_2O_2Ag_2$ als ein hellgelbes, amorphes Pulver, das gegen 100° sich langsam zersetzt und über 110° heftig explodirt. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure und wird durch Ammoniak wieder aus der Lösung gefällt. Durch conc. Schwefelsäure wird aus ihm, ebenso wie aus der freien Säure, Stickoxydul entbunden.

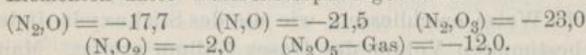
Sehr bequem erhält man eine Lösung von untersalpetriger Säure, indem man ein Hydroxylaminsalz und ein Nitrit in verdünnter Lösung aufeinander einwirken lässt. Hierbei bildet sich vorübergehend salpetrig-saures Hydroxylamin, das unter Wasserverlust in untersalpetrige Säure sich verwandelt, die man als Silbersalz abscheidet:



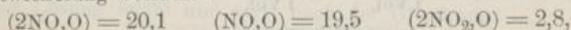
Man wendet entweder salpetrigsaures Silber und salzsaures Hydroxylamin, oder besser schwefelsaures Hydroxylamin, Natriumnitrit und salpetersaures Silber an [vergl. W. Wislicenus, Berl. Ber. **26** (1893), I, 771; Paal, ebenda **26** (1893), I, 1026; Thum, Wien. Monatsh. f. Chem. **14** (1893), 294].

Die Molekulargröße der untersalpetrigen Säure ergibt sich aus Arbeiten von Zorn, der die Dampfdichte des Aethylesters der Säure der Formel $N_2O_2(C_2H_5)_2$ entsprechend fand.

Die thermochemischen Verhältnisse der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs geben einige Aufklärung über ihr chemisches Verhalten. Alle Stickstoffoxyde sind endothermische Verbindungen, d. h. sie werden aus den Elementen unter Wärmeabsorption gebildet:

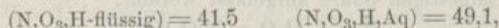


Dem entsprechend können die Stickstoffoxyde aus den Elementen nicht ohne Energiezufuhr gebildet werden. Geht man vom Stickoxyde NO aus, so findet man, dass die Bildung der höheren Oxyde aus ihm unter starker Wärmeentwicklung verläuft:



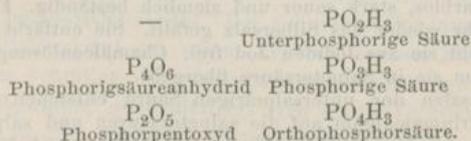
während bei der Umwandlung von Stickoxydul in Stickoxyd Wärme gebunden wird: $(N_2O,O) = -24,3$.

Bei der Bildung der Salpetersäure aus den Elementen entwickelt sich dagegen Wärme:



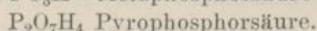
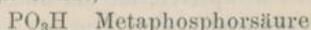
was ihrer relativen Beständigkeit entspricht.

2. Sauerstoffverbindungen des Phosphors.

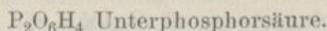


Einige sauerstoffarme Oxyde, wie das Tetroxyd P_2O_4 (s. S. 243) sind noch nicht genau untersucht.

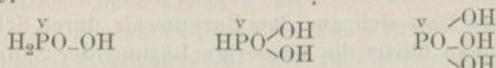
Von der Orthophosphorsäure leiten sich folgende zwei Anhydridsäuren ab (vgl. S. 218):



Die Orthophosphorsäure giebt ferner mit der phosphorigen Säure eine Anhydridsäure:

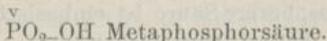


Die Structure dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

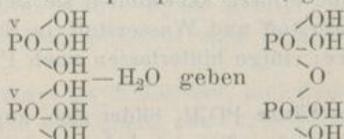


Unterphosphorige Säure Phosphorige Säure Phosphorsäure.

In der unterphosphorigen Säure sind zwei Atome Wasserstoff direct mit dem 5-werthigen Phosphor verbunden, während das dritte Wasserstoffatom mit einem Atom Sauerstoff eine Hydroxylgruppe bildet. Nur dieses Wasserstoffatom wird bei der Einwirkung von Basen leicht durch Metalle ersetzt; daher ist die unterphosphorige Säure eine einbasische Säure. Die phosphorige Säure enthält ein Atom Wasserstoff an Phosphor gebunden und zwei Hydroxylgruppen; sie ist daher zweibasisch. Die Phosphorsäure endlich enthält 3 Hydroxyle und bildet daher 3 Reihen von Salzen. Durch Austritt eines Moleküls Wasser aus der Phosphorsäure entsteht die Metaphosphorsäure — ein Anhydrid, das zugleich als einbasische Säure wirkt, da es noch eine Hydroxylgruppe enthält:



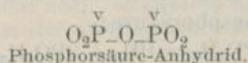
Entzieht man zwei Molekülen Phosphorsäure ein Molekül Wasser, so entsteht die Pyro- oder Diphosphorsäure (vgl. S. 218):



2 Mol. Phosphorsäure 1 Mol. Pyrophosphorsäure.

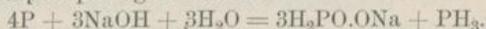
Die Pyrophosphorsäure enthält 4 Hydroxylgruppen und ist daher vierbasisch. In gleicher Weise entsteht die Unterphosphorsäure aus einem Molekül Orthophosphorsäure und einem Molekül phosphoriger Säure.

Werden endlich aus zwei Molekülen der Phosphorsäure alle Wasserstoffatome in Form von Wasser ausgeschieden, so entsteht das volle Anhydrid:

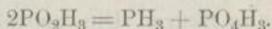


Die Salze der Phosphorsäure werden Phosphate, die der phosphorigen Säure — Phosphite, die der unterphosphorigen Säure — Hypophosphite genannt.

Unterphosphorige Säure PO_2H_3 . Erwärmt man eine concentrirte Lösung von Aetznatron oder Aetzbaryt mit gelbem Phosphor, so entweicht Phosphorwasserstoff (S. 155); die Lösung enthält ein Salz der unterphosphorigen Säure:



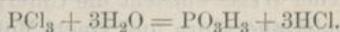
Die freie Säure lässt sich aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure abscheiden; man filtrirt die wässrige Lösung der Säure von dem unlöslichen Baryumsulfat ab und concentrirt sie unter der Luftpumpe. Die unterphosphorige Säure stellt eine farblose, dicke Flüssigkeit dar, die stark sauer reagirt. Unter 0° erstarrt sie zuweilen zu grossen weissen Blättern, die bei $+17,4^\circ$ schmelzen. Beim Erwärmen zersetzt sie sich unter Aufschäumen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:



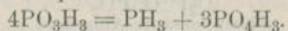
Die Säure vermag leicht Sauerstoff aufzunehmen, indem sie in Phosphorsäure übergeht; sie wirkt daher als starkes Reductionsmittel. Sie reducirt Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und selbst zu Schwefel. Aus den Lösungen der Salze vieler Metalle scheidet sie die Metalle aus; aus Kupfersulfatlösung fällt sie Kupferwasserstoff Cu_2H_2 .

Die unterphosphorige Säure ist einbasisch $\text{H}_2\text{PO.OH}$ (s. S. 241). Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und absorbiren Sauerstoff aus der Luft, indem sie in phosphorsaure Salze übergehen. In trockenem Zustande erhitzt, verwandeln sie sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Wasserstoff in Salze der Pyro- und Metaphosphorsäure; einige hinterlassen auch Phosphormetall.

Phosphorige Säure PO_3H_3 bildet sich, zugleich mit Phosphorsäure und Unterphosphorsäure, bei der langsamen Oxydation von Phosphor an feuchter Luft. Bequemer wird sie durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser erhalten:

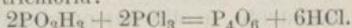


Durch Verdunsten der so erhaltenen Lösung unter der Luftpumpe erhält man die phosphorige Säure als eine farblose Krystallmasse, die in Wasser leicht löslich ist und an feuchter Luft zerfliesst. Sie schmilzt bei 70° und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:



Phosphorige Säure nimmt leicht Sauerstoff auf und geht in Phosphorsäure über. Sie wirkt daher stark reducirend und fällt aus manchen Metallsalzen die freien Metalle. Auch durch die Halogene und durch den Sauerstoff der Luft wird sie bei Gegenwart von Wasser zu Phosphorsäure oxydirt. Die phosphorige Säure ist zweibasisch (s. S. 241) und bildet demgemäss zwei Reihen Salze, worin 1 Atom oder 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind*). Die Phosphite oxydiren sich nicht an der Luft, wohl aber durch starke Oxydationsmittel. Beim Erhitzen zerfallen die meisten davon in Wasserstoff, pyrophosphorsaures Salz und Phosphormetall.

Phosphorigsäureanhydrid, auch als Phosphortrioxyd gemäss der alten Formel P_2O_3 bezeichnet, nach Untersuchungen von Thorpe und Tutten (1892) P_4O_6 , entsteht beim Leiten von trockener Luft über schwach erhitzten Phosphor oder auch beim schwachen Erhitzen von phosphoriger Säure mit Phosphortrichlorid:



Es stellt eine weisse, flockige Masse oder farblose Nadeln dar; es schmilzt bei $22,5^\circ$, sublimirt leicht und siedet, in einer Stickstoffatmosphäre, bei 173° . Die Dichte des Dampfes entspricht der Formel P_4O_6 . Bei 400° zerfällt es in Phosphor und Phosphortetraoxyd P_2O_4 , welches krytallisirt. Mit Wasser zersetzt es sich in verwickelter Weise.

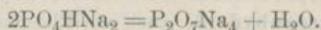
Phosphorsäure PO_4H_3 , oder **Orthophosphorsäure**, bildet sich beim Auflösen von Phosphorpentoxyd (S. 245) in heissem Wasser und beim Zersetzen von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) mit Wasser (vgl. Seite 158). Man gewinnt sie durch Zersetzen von Knochenasche $(PO_4)_2Ca_3$ mit Schwefelsäure, oder geeigneter, indem man gelben Phosphor mit Salpetersäure oxydirt. Die wässrige Lösung wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Die wasserfreie Phosphorsäure bildet farblose, harte, prismatische Krystalle, die an der Luft leicht zu einer dicken, stark sauren Flüssigkeit zerfliessen.

Die Phosphorsäure ist dreibasisch und bildet drei Reihen von Salzen, die man saure (PO_4H_2K), neutrale (PO_4HK_2) und basische (PO_4K_3) genannt hat. Da aber diese Benennungen nicht ganz dem Verhalten der Salze zu Lackmus entsprechen, so ist es besser, die Salze als primäre, secundäre und tertiäre zu bezeichnen oder auch sie nach der Zahl der durch Metalle ersetzten Wasserstoffatome, z. B. Monokaliumphosphat PO_4H_2K , Dikaliumphosphat PO_4HK_2 , Trikaliumphosphat PO_4K_3 , zu benennen.

*) Man nimmt daher für die phosphorige Säure die Structurformel $HPO(OH)_2$ an. Es scheint aber, wenigstens in Verbindungen, noch eine andere phosphorige Säure der symmetrischen Formel $P(OH)_3$ zu bestehen (vergl. S. 244).

Die tertiären Phosphate sind, mit Ausnahme der Salze der Alkalien, in Wasser unlöslich. Die löslichen Phosphate geben mit einer Lösung von Silbernitrat (NO_3Ag) einen gelben Niederschlag von Silberphosphat PO_4Ag_3 .

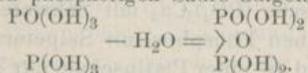
Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ (Structur s. Seite 241) bildet sich bei andauerndem Erhitzen der Orthophosphorsäure auf ungefähr 260° , bis in einer mit Ammoniak neutralisirten Probe durch Silbernitrat nicht mehr eine gelbe, sondern eine rein weisse Fällung erhalten wird. Ihr Natriumsalz erhält man leicht durch Glühen von Dinatriumphosphat:



Die Pyrophosphorsäure bildet eine krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist. In Lösung nimmt sie, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen aber sehr schnell, Wasser auf und geht, wie alle Anhydride, in die entsprechende Säure — in Orthophosphorsäure über.

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch. Ihre Salze sind sehr beständig und verändern sich nicht beim Kochen mit Wasser; mit verdünnten Säuren erwärmt, gehen sie in die Salze der Orthophosphorsäure über. Die löslichen Salze geben mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}_4$.

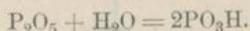
Unterphosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$. Während die Pyrophosphorsäure eine Anhydridsäure der Phosphorsäure darstellt, (s. S. 241), kann die sog. Unterphosphorsäure als eine gemischte Anhydridsäure der Phosphorsäure und der symmetrischen phosphorigen Säure aufgefasst werden:



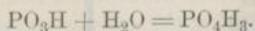
Sie entsteht, wie Salzer 1877 nachwies, neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure, bei der langsamen Oxydation von feuchtem Phosphor an der Luft; durch ihr schwerlösliches Natriumsalz $\text{P}_2\text{O}_6\text{Na}_2\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ kann sie von den beiden anderen Säuren getrennt werden. Durch Versetzen der Lösung des Natriumsalzes mit einer Bleisalzlösung gewinnt man das unlösliche unterphosphorsäure Blei $\text{P}_2\text{O}_6\text{Pb}_2$. Leichter erhält man das Silbersalz der Unterphosphorsäure durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat. Die aus dem Silber- oder Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene freie Unterphosphorsäure ist in verdünnter Lösung ziemlich beständig und kann unter 30° zu einem Syrup eingedunstet werden. Bei höherer Temperatur, besonders bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure, zerfällt sie in Phosphorsäure und phosphorige Säure. Ungleich der phosphorigen Säure wirkt sie nicht reducierend, wird aber durch Kaliumpermanganat zu Phosphorsäure oxydirt. [Salzer, Ann. Chem. (1882) 211, 1. Ueber eine bequeme Art der Darstellung vergl. auch Zeitschrift f. anorg. Chem. 6 (1894) 132].

Metaphosphorsäure PO_3H oder PO_2OH , bildet sich beim Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure auf 300° . Bequemer

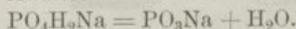
erhält man sie durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser:



Sie bildet eine glasartige durchsichtige Masse (*Acidum phosphoricum glaciale*), die aber gewöhnlich weniger Wasserstoff enthält, als der Formel PO_3H entspricht, also wohl Anhydrid enthält. In der Hitze schmilzt sie und verflüchtigt sich schliesslich unzersetzt. Sie zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Wasser. (Die käufliche glasartige Phosphorsäure enthält oft Natrium- und Magnesiumphosphat und löst sich nur schwierig in Wasser.) Die Lösung coagulirt Eiweisslösung; dies ist ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der Metaphosphorsäure von der Ortho- und Pyrophosphorsäure. In wässriger Lösung geht die Metaphosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Sieden aber rasch in Orthophosphorsäure über:



Die Metaphosphorsäure ist einbasisch. Ihre Salze, Metaphosphate genannt, werden leicht durch Glühen der primären Salze der Orthophosphorsäure erhalten:



Beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen gehen diese Salze in primäre Salze der Orthophosphorsäure über. Mit Silbernitrat geben die löslichen Salze einen weissen Niederschlag von PO_3Ag .

Ausser den gewöhnlichen Salzen der Metaphosphorsäure giebt es noch damit polymere, die sich von den polymeren Metaphosphorsäuren $P_2O_6H_2$, $P_3O_9H_3$, $P_4O_{12}H_4$ etc. ableiten. Diese Säuren stammen von den entsprechenden Polyphosphorsäuren ab, die durch Vereinigung von n -Molekülen Orthophosphorsäure unter Austritt von $n-1$ Molekülen Wasser entstehen (vgl. S. 218), — ähnlich wie die Metaphosphorsäure sich von der Orthophosphorsäure ableitet. Beim Kochen ihrer Lösungen gehen alle diese Salze in primäre Orthophosphate über. Vergl. Tammann, Journ. pract. Chem. 45 (1892) 417.

Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 , oder **Phosphorpentoxyd**, entsteht beim Verbrennen von Phosphor in einem Strom von Sauerstoff oder trockener Luft.

Zur Darstellung des Phosphorpentoxydes dient folgendes Verfahren. In einen gläsernen Ballon führt ein weites Glasrohr, das oben durch einen Stopfen verschliessbar ist; unter dem anderen Ende befindet sich ein eisernes Schälchen, worin Phosphor verbrannt wird. Durch das weite Rohr kann wieder Phosphor in die Schale geworfen werden. Die zur Verbrennung nöthige Luftmenge wird mittelst eines Aspirators durch den Ballon gesaugt; um sie vollständig zu trocknen, lässt man sie zuerst durch eine Peligot'sche Röhre streichen, die mit Schwefelsäure befeuchtete Bimsteinstücke enthält. Nachdem der Phosphor verbrannt ist, wirft man durch die Röhre neue Stückchen Phosphor auf das Schälchen und verschliesst so-

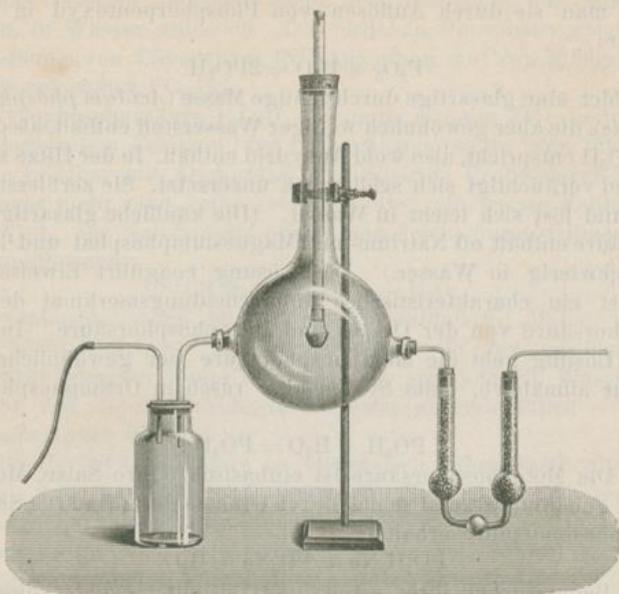


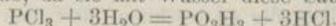
Fig. 87.

gleich die obere Oeffnung der Röhre mit einem Kork. Das Phosphorpentoxyd sammelt sich theils im Ballon, theils in der vorgelegten Flasche an.

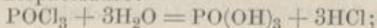
Das Phosphorsäureanhydrid bildet eine weisse, voluminöse, flockige Masse. Es zieht sehr lebhaft Feuchtigkeit an und zerfliesst an der Luft. In kaltem Wasser löst es sich unter Zischen zu Metaphosphorsäure. Wegen seiner grossen Affinität zu Wasser dient es als das wirksamste Mittel zum Trocknen der Gase, wie auch als wasserentziehendes Mittel bei chemischen Reactionen (vergl. S. 41).

Das Phosphorsäureanhydrid enthält gewöhnlich noch sauerstoffarme Phosphorverbindungen; um es davon zu befreien, muss man es im Sauerstoffstrom über glühenden Platinschwamm sublimiren lassen.

Chloride der Säuren des Phosphors. Die Seite 157—159 erwähnten Halogenverbindungen des Phosphors können als die Chloride der phosphorigen und der Phosphorsäure betrachtet werden (vergl. S. 220). Phosphorchlorür PCl_3 , -bromür PBr_3 und -jodür PJ_3 leiten sich von der phosphorigen Säure ab, da sie mit Wasser diese Säure bilden:



Das Phosphoroxychlorid POCl_3 und -oxybromid POBr_3 sind das Chlorid bez. Bromid der Phosphorsäure:



während Phosphorpentachlorid PCl_5 und Phosphorpentabromid PBr_5 dem normalen Hydroxyde $\text{P}(\text{OH})_5$ entsprechen, das nicht in freiem Zustande erhalten worden ist.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Mit Schwefel bildet der Phosphor eine Anzahl von Verbindungen, die durch directes Zusammenschmelzen von Phosphor mit Schwefel erhalten werden. Da die Vereinigung des gewöhnlichen Phosphors mit Schwefel meistens unter heftiger Explosion vor sich geht, so muss man zur Darstellung dieser Schwefelverbindungen rothen Phosphor anwenden.

Dreifach Schwefelphosphor P_2S_3 und fünffach Schwefelphosphor P_2S_5 , die den Oxyden P_4O_6 und P_2O_5 entsprechen, bilden feste krystallinische Körper, die bei höherer Temperatur schmelzen und unzersetzt sublimiren. Das Pentasulfid siedet bei 520° , das Trisulfid bei 540° (corr.). Durch Wasser werden sie in Schwefelwasserstoff und die entsprechenden Säuren: in phosphorige bez. Phosphorsäure zersetzt. Mit Alkalisulfiden vereinigen sie sich zu Verbindungen (wie PS_4K_3), die den Salzen der Phosphorsäure und phosphorigen Säure entsprechend zusammengesetzt sind [vgl. Sulfosalze des Arsens, S. 251 u. Glatzel, Zeitschrift f. anorg. Chem. 4 (1893) 187].

Auch gut krystallisirende Schwefelphosphore, deren Zusammensetzung den Formeln P_4S_7 , P_4S_8 und P_3S_8 entspricht, sind dargestellt worden. Dagegen haben sich Verbindungen P_2S und P_4S , an der Luft leicht entzündliche Flüssigkeiten, als Gemische erwiesen, die freien Phosphor und Schwefelkohlenstoff enthalten.

Ausser den beschriebenen Verbindungen des Phosphors giebt es noch verschiedene andere, namentlich stickstoffhaltige, die indessen weniger untersucht sind und vorläufig nur geringes Interesse bieten. Solche Verbindungen sind PN_2H (Phospham), PNO , PNCl_2 . Lässt man Ammoniak auf Phosphoroxyclorid POCl_3 einwirken, so entstehen durch Ersetzung von Chlor durch die Amido-Gruppe (NH_2) sogenannte Amidverbindungen: $\text{POCl}_2(\text{NH}_2)$, $\text{POCl}(\text{NH}_2)_2$ und $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$. Neuerdings wurde die Amidophosphorsäure $\text{PO}(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$, die der Sulfaminsäure $\text{SO}_2(\text{NH}_2)\text{OH}$ entspricht, ferner das Analogon der Imidoschwefelsäure, die Imidophosphorsäure $\text{NH} \begin{matrix} \text{PO}(\text{OH})_2 \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{matrix}$ und auch eine Diamidophosphorsäure genauer untersucht [vgl. Stokes, Berl. Ber. 26 (1893) IV, 755 und 27 (1894) I, 565].

3. Sauerstoffverbindungen des Arsens.

$$\text{As}_4\text{O}_6$$
 Arsenigsäureanhydrid

$$\text{As}_2\text{O}_5$$
 Arsenpentoxyd

$$\text{AsO}_4\text{H}_3$$
 Arsensäure.

Arsenigsäure-anhydrid, Arsenoxyd As_4O_6 (*acidum arsenicosum*), auch **Arsentrioxyd** genannt, da ihm gewöhnlich noch die einfachere Formel As_2O_3 gegeben wird, kommt in der Natur als Arsenikblüthe vor. Es entsteht beim Verbrennen von Arsen in Sauerstoff oder an der Luft, und durch Oxydation von Arsen mit verdünnter Salpetersäure. Im Grossen wird es hüttenmässig als Nebenproduct beim Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen. Das sich hierbei bildende Arsenoxyd verflüchtigt sich und wird in gemauerten Kammern aufgefangen, worin es sich in Gestalt eines weissen Pulvers (*weisser Arsenik* oder *Giftmehl*) verdichtet. Zur Reinigung wird es nochmals in eisernen Cylindern sublimirt und in Gestalt einer durchsichtigen, amorphen, glasartigen Masse erhalten (*Arsenikglas*), deren specif. Gewicht 3,70 beträgt. Beim Aufbewahren wird die glasartige Masse allmählich undurchsichtig, porzellanartig, nimmt eine krystallinische Structur an und erniedrigt ihr specif. Gewicht auf 3,69. Löst man Arsenik in heisser Salzsäure, so krystallisirt er beim Erkalten in glänzenden regulären Octaëdern. Hierbei bemerkt man die interessante Erscheinung, dass beim Krystallisiren die Lösung des glasartigen Arsens im Dunkeln stark leuchtet, wogegen die der porzellanartigen Modification dies Verhalten nicht zeigt. In ähnlichen Formen des regulären Systems krystallisirt das Arsenoxyd auch beim raschen Abkühlen seiner Dämpfe, während beim langsamen Abkühlen sich monokline Prismen vom spec. Gew. 4,0 bilden; das Arsenoxyd ist daher dimorph. An der Luft erhitzt, sublimirt es über 218° , ohne zu schmelzen; bei höherem Druck aber (in zugeschmolzenen Röhren) schmilzt es zu einer Flüssigkeit, die glasartig erstarrt.

Die Dampfdichte des Arsenoxydes beträgt 198 ($H = 1$); sie bleibt constant bis zu 1560° . Entsprechend der Formel As_2O_3 ($= 197,7$) müsste die Dampfdichte = 98,8 sein. Aus der experimentell gefundenen doppelt so grossen Dampfdichte folgt, dass die Gasmoleküle des Arsenoxydes die doppelte Formel As_4O_6 besitzen. Wir sahen früher, dass das Molekül des freien Arsens ebenfalls aus 4 Atomen (As_4) besteht; im Arsenoxyd erhält sich mithin diese complicirte Arsengruppe, während die Moleküle des Arsenwasserstoffs (AsH_3) und Arsenchlorürs (AsCl_3) nur 1 Atom Arsen enthalten. Aus alter Gewohnheit und weil dadurch die Gleichungen einfacher werden, behält man für das Arsenigsäureanhydrid häufig die Formel As_2O_3 bei.

In Wasser löst sich das Arsenoxyd nur schwierig; die Lösung

besitzt einen süßlichen, dabei unangenehm metallischen Geschmack, zeigt nur schwach saure Reaction und wirkt äusserst giftig. In Säuren löst es sich sehr leicht und bildet mit ihnen wahrscheinlich Salze; wenigstens verflüchtigt sich beim Kochen einer Lösung von arseniger Säure in starker Salzsäure Arsenchlorür AsCl_3 . Hierin, wie in den schwach sauren Eigenschaften des Arsenoxyds zeigt sich die Aehnlichkeit des Arsens mit den Metallen (vergl. S. 166).

Durch nascirenden Wasserstoff wird Arsenoxyd in Arsenwasserstoff übergeführt; durch Erhitzen mit Kohle wird es zu Arsen reducirt (v. S. 160 u. 162). Erhitzt man arsenige Säure in einer engen Glasröhre mit Kohle, so setzt sich das reducirte Arsen an den Wänden als Metallspiegel ab. Durch Oxydationsmittel wird das Arsenoxyd zu Arsensäure oxydirt.

Die dem Anhydride entsprechende **arsenige Säure** AsO_3H_3 ist im freien Zustande nicht bekannt. Sie ist wahrscheinlich in der wässrigen Lösung des Anhydrids enthalten; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich aber das Anhydrid aus. In ihren Salzen (Arsenite genannt) ist sie dreibasisch und bildet meistens tertiäre Salze: AsO_3Ag_3 , $(\text{AsO}_3)_2\text{Mg}_3$. Die in Wasser löslichen Salze der Alkalien dienen als starke Reductionsmittel, indem sie in arsensaure Salze übergehen. Silbernitrat giebt mit den löslichen Salzen einen gelben Niederschlag von AsO_3Ag_3 . Vergl. Stavenhagen, Journ. f. pract. Chem. 51 (1894) 1.

Ausser den normalen Salzen giebt es noch solche, die von der Metaarsenigen Säure AsO_2H abstammen (v. S. 227).

Arsensäure (*acidum arsenicum*) AsO_4H_3 entsteht durch Oxydation von Arsen oder Arsenoxyd mit concentrirter Salpetersäure oder mittelst Chlor. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $\text{AsO}_4\text{H}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus, die an der Luft zerfliessen. Sie schmelzen bei 100° , verlieren ihr Krystallwasser und geben die wasserfreie Orthoarsensäure AsO_4H_3 , die, auf $140\text{--}180^\circ$ erhitzt, sich in Pyroarsensäure $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4$ verwandelt:

$$2\text{AsO}_4\text{H}_3 = \text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}.$$

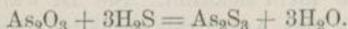
Diese verliert bei 200° abermals Wasser und wird zu Metaarsensäure AsO_3H . Beim Lösen in Wasser gehen beide Säuren wieder in Orthoarsensäure über. Die Arsensäure verhält sich daher ganz ähnlich wie die Phosphorsäure.

Bei Rothglühhitze verliert die Metaarsensäure alles Wasser und geht in **Arsensäure-Anhydrid** As_2O_5 , eine weisse glasartige Masse, über. Bei sehr starkem Glühen zerfällt das Anhydrid in Arsenoxyd und Sauerstoff; in Wasser löst es sich allmählich zu Arsensäure.

Die Orthoarsensäure ist in Wasser leicht löslich und stellt eine starke dreibasische Säure dar. Ihre Salze, Arseniate genannt, sind den Phosphaten ähnlich und isomorph. Silbernitrat giebt mit den löslichen Salzen einen rothbraunen Niederschlag von Trisilberarseniat AsO_4Ag_3 .

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Aehnlich wie der Phosphor, bildet das Arsen beim Zusammenschmelzen mit Schwefel mehrere Verbindungen. In diesen Verbindungen äussert sich schon deutlich die Metallähnlichkeit des Arsens, da sie auch (nach der allgemeinen Bildungsweise der Schwefelmetalle) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Sauerstoffverbindungen und Salze des Arsens erhalten werden können:



Arsentrisulfid As_2S_3 wird aus den Lösungen der arsenigen Säure oder ihrer Salze durch Schwefelwasserstoff als citronengelbes amorphes Pulver gefällt. Auch aus verdünnten, schwach sauren, kalten Lösungen der Arsensäure erhält man Arsentrisulfid (zugleich mit Schwefel gemengt), da dieselbe durch Schwefelwasserstoff zuerst zu arseniger Säure reducirt wird ($\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$). Am leichtesten lässt sich Arsensulfür durch Schmelzen von arseniger Säure mit Schwefel darstellen. In der Natur kommt es als Auripigment in Gestalt einer glänzenden, blätterig krystallinischen Masse von gelblicher Farbe und dem specif. Gewicht 3,4 vor. Schmilzt man künstlich dargestelltes Arsentrisulfid, so erstarrt es zu einer ähnlichen gelben Masse, deren specif. Gewicht indessen nur 2,7 beträgt. In Wasser und Säuren ist das Arsentrisulfid unlöslich; es löst sich aber leicht in Ammoniak, in den Alkalien und Schwefelalkalien.

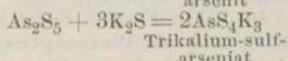
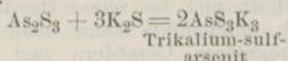
Arsenpentasulfid As_2S_5 scheidet sich aus der Lösung von Natriumsulfarseniat ($\text{As}_2\text{S}_5\text{Na}_3$ — siehe unten) durch Zusatz von Säuren als hellgelbes Pulver aus. Bei Einwirkung eines raschen Schwefelwasserstoffstromes auf erwärmte, freie Salzsäure enthaltende Lösungen von Arsensäure wird diese langsam aber vollständig in Arsenpentasulfid verwandelt [vgl. oben; R. Bunsen, Ann. Chem. (1878) 192, 305; Brauner u. Tomiček, Monatsh. f. Chem. (1887) VIII, 607; vergl. auch Mc Cay, Zeitschr. anal. Chem. (1888) 27, 632]:

$$\text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_5 + 5\text{H}_2\text{O}.$$

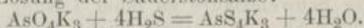
Ausser diesen beiden Schwefelverbindungen giebt es noch das **Arsendisulfid** As_2S_2 . Es kommt in der Natur als *Realgar* in

schönen rubinrothen Krystallen vom specif. Gewicht 3,5 vor und wird als Malerfarbe benutzt. Künstlich erhält man Realgar durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel in dem durch die Formel gegebenen Gewichtsverhältnisse.

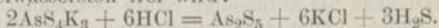
Sulfosalze des Arsens. Wegen der Aehnlichkeit des Schwefels mit dem Sauerstoff lässt sich das Bestehen von Schwefelverbindungen des Arsens (wie auch anderer Elemente) voraussehen, die den Sauerstoffsäuren entsprechen, wie z. B. schwefelarsenige Säure AsS_3H_3 und Schwefelarsensäure AsS_4H_3 . Diese Säuren sind indessen im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber ihre Salze, die Schwefel- oder Sulfosalze genannt werden und ganz den Sauerstoffsalzen entsprechen. Wie die Sauerstoffsalze durch Vereinigung von Metalloxyden mit Säureanhydriden erhalten werden können, so entstehen die Sulfosalze durch Vereinigung von Alkalisulfiden mit solchen Sulfiden, die den Säureanhydriden entsprechen (saure Sulfide):



Zur Darstellung dieser Sulfosalze löst man Schwefelarsen in der wässrigen Lösung von Schwefelalkalien, oder man leitet Schwefelwasserstoff durch die alkalische Lösung der Sauerstoffsalze:



Die Sulfosalze der Alkalien und des Ammoniums sind in Wasser leicht löslich; durch Verdunsten ihrer Lösungen können sie krystallisirt erhalten werden. Durch Säuren werden sie zersetzt, indem Schwefelarsen sich ausscheidet und Schwefelwasserstoff frei wird:



Aehnliche Sulfosalze wie Arsen (und Phosphor, s. S. 247) geben auch Antimon, Kohlenstoff, Zinn, Gold, Platin und einige andere Metalle, deren Oxyde mit Basen Salze zu bilden vermögen.

4. Sauerstoffverbindungen des Antimons.

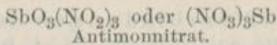
Die Sauerstoffverbindungen des Antimons, das Antimonoxyd Sb_2O_3 und das Antimonsäureanhydrid Sb_2O_5 , entsprechen der Zusammensetzung und auch den chemischen Eigenschaften nach denen des Arsens. In ihnen äussert sich die Aehnlichkeit der beiden Elemente noch mehr, wie in den Halogenverbindungen. Das Antimonoxyd besitzt kaum mehr Eigenschaften einer Säure; es verhält sich fast ganz wie ein Metalloxyd. Zwar sind einige salzartige Verbindungen desselben mit so starken Basen wie Natron und Kali dargestellt worden; doch zersetzen sie sich mit Wasser sofort unter Abscheidung von Antimonoxyd. Auch die Salze, die das Antimonoxyd mit starken Säuren bildet, worin es also als Base auf-

tritt, werden durch Wasser leicht zersetzt. Ihr normales Hydrat $\text{Sb}(\text{OH})_3$, das der arsenigen Säure $\text{As}(\text{OH})_3$ entspricht, lässt sich aus dem Brechweinstein (s. organ. Chemie) erhalten. Andere Hydrate sind nicht mit Sicherheit bekannt.

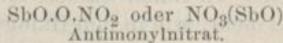
Die höhere Oxydationsstufe, das Antimonpentoxyd, verhält sich dagegen wie eine Säure und bildet mit den Basen Salze. Das Hydrat SbO_4H_3 , die der Orthophosphorsäure entsprechende Orthoantimonsäure, geht bei 175° in Metantimonsäure SbO_3H , bei 275° in das Anhydrid Sb_2O_5 über. Die meisten Antimoniate leiten sich von der Metantimonsäure, einige auch von der Orthosäure und von der Pyrantimonsäure $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$ ab. Diese bildet sich, wenn Antimonchlorid mit Wasser zersetzt und der Niederschlag bei 100° getrocknet wird (s. S. 168).

Antimonoxyd, antimonige Säure Sb_2O_3 entsteht beim Verbrennen von Antimon an der Luft und bei seiner Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure. Durch Sublimation kann man es in zwei verschiedenen Formen, in regulären Octaedern und in rhombischen Prismen krystallisirt erhalten. In diesen Formen findet es sich auch natürlich als regulärer Senarmonit und als Weissspiessglanzerz. Es ist nicht isodimorph mit dem Arsenoxyd As_2O_3 , wofür es lange gegolten hat. Die Dampfdichte des Antimonoxydes entspricht, wie die des Arsenoxydes (S. 248), der verdoppelten Formel Sb_2O_3 . Das Hydrat $\text{Sb}(\text{OH})_3$ scheidet sich auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung von Brechweinstein als weisser Niederschlag ab. Es verliert leicht Wasser und geht dadurch in Antimonoxyd über. Das Oxyd und das Hydrat lösen sich in Kali- oder Natronlauge auf, indem sie Salze bilden, die sich indessen schon beim Verdampfen der Lösungen zersetzen. Dieses Verhaltens wegen wird das Antimonoxyd auch als antimonige Säure bezeichnet.

Mit Säuren bildet das Antimonoxyd Salze, die sich entweder von dem normalen Hydrate SbO_3H_3 oder von dem Hydrate $\text{SbO}_2\text{H} = \text{SbO.OH}$ (*Metantimonige Säure*) ableiten. In den Salzen der ersten Art sind 3 Wasserstoffatome des Hydrates durch Säureradicale ersetzt, oder, was dasselbe ist, ein 3-werthiges Antimonatom vertritt 3 Atome Wasserstoff der Säuren:



In der anderen Art von Antimonsalzen, die sich vom Hydrat SbO.OH ableiten, ist der Wasserstoff durch 1-werthige Säurereste ersetzt, oder der Wasserstoff der Säure wird durch die 1-werthige Gruppe SbO , die Antimonyl genannt wird, vertreten:



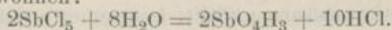
Von diesen Salzen erwähnen wir folgende:

Antimonsulfat $(\text{SO}_4)_3\text{Sb}_2$, oder schwefelsaures Antimon, scheidet sich beim Erkalten einer Lösung von Antimonoxyd in heisser concentrirter Schwefelsäure aus.

Antimonylsulfat $\text{SO}_4(\text{SbO})_2$, oder schwefelsaures Antimonyl, bildet sich beim Lösen von Antimonoxyd in heisser verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt beim Abkühlen in feinen Nadeln. Beide Salze werden durch

Wasser unter Bildung basischer Salze zersetzt; das Antimonoxyd ist daher nur eine schwache Base.

Antimonsäure SbO_4H_3 wird durch Erwärmen von Antimon mit concentrirter Salpetersäure oder durch Eintragen von Chlorantimon in kaltes Wasser gewonnen:



Am bequemsten erhält man sie durch Zersetzen ihres Kaliumsalzes mit Salpetersäure. Sie bildet, über conc. Schwefelsäure getrocknet, ein weisses Pulver von obiger Zusammensetzung; lufttrocken kommt ihr die Formel $2\text{SbO}_4\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ zu. In Wasser und Salpetersäure ist sie fast unlöslich, röthet aber blaues Lackmuspapier. Sie ist eine schwache, einbasische Säure; die meisten ihrer Salze sind in Wasser unlöslich [vgl. Beilstein und v. Blaesé, Chem. Centralbl. 1889, I, 803; Ebel, Berl. Ber. (1889) 22, 3044]. Vergl. S. 252.

Bei schwachem Erhitzen (bei 275°) giebt die Antimonsäure **Antimonsäure-Anhydrid** Sb_2O_5 , eine gelbe amorphe Masse, die sich in Salzsäure löst. Glüht man die Sauerstoffverbindungen des Antimons andauernd bei Zutritt von Luft, so werden sie in das Oxyd Sb_2O_4 verwandelt, das man als metaantimonsaures Antimonyl, antimonsaures Antimonoxyd SbO_3SbO oder als gemischtes Anhydrid $\left. \begin{array}{l} \text{SbO} \\ \text{SbO}_2 \end{array} \right\} \text{O}$ betrachten kann. Es bildet ein weisses, beim Erhitzen gelb werdendes, nicht ganz feuerbeständiges Pulver.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

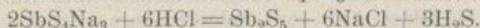
Diese Verbindungen entsprechen den Schwefelverbindungen des Arsens und bilden gleich ihnen mit den Schwefelalkalien Sulfosalze (S. 257). Durch Säuren wird aus den Sulfosalzen Schwefelantimon ausgeschieden.

Antimontrisulfid Sb_2S_3 findet sich in der Natur als Grauspiessglanzerz (*Stibium sulfuratum nigrum*) in strahlig krystallinischen Massen von dunkelgrauer Farbe und metallischem Glanz; spec. Gew. = 4,7. Beim Erhitzen schmilzt es und destillirt. Das künstliche, durch Fällen einer Lösung von Antimonoxyd mit Schwefelwasserstoff erhaltene Antimontrisulfid bildet ein amorphes rothes Pulver. Durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure sowohl wie durch vorsichtiges Erhitzen für sich im Kohlensäurestrom geht es in die krystallisirte schwarze Modification über. In heisser concentrirter Salzsäure löst sich das Trisulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Antimontrichlorid.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ findet sich in der Natur als Rothspiessglanzerz. Sie kann auch künstlich dargestellt werden und dient unter dem Namen Antimonzinner als rothe Farbe. Der früher in der Medicin häufiger als jetzt gebrauchte *Kermes minerale* wird durch Kochen von Antimon-

sulfid mit Natriumcarbonatlösung erhalten und ist ein Gemenge von Antimontrisulfid und Antimonoxyd.

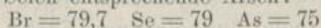
Antimonpentasulfid Sb_2S_5 oder Goldschwefel (*Stibium sulfuratum aurantiacum*) wird durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen der Antimonsäure gefällt; bequemer erhält man es durch Fällen von Natriumsulfantimoniat SbS_4Na_3 mit Salzsäure:



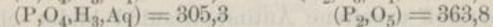
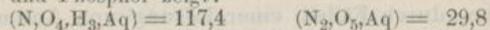
Es ist ein orangerotes, dem Antimontrisulfid ähnliches Pulver, das sich beim Erhitzen in Trisulfid und Schwefel zersetzt. In starker Salzsäure löst es sich unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Antimonchlorür SbCl_3 .

Das Natriumsulfantimoniat SbS_4Na_3 (Schlippé'sches Salz genannt) wird durch Kochen von gepulvertem Antimontrisulfid mit Schwefel und Natronlauge erhalten (vgl. S. 251). Es krystallisirt in grossen gelblichen Tetraëdern, die 9 Moleküle Wasser enthalten ($\text{SbS}_4\text{Na}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$) und sich an der Luft rasch mit einer braunen Schicht von Pentasulfid überziehen. Es dient zur Darstellung des officinellen Goldschwefels.

Die Affinität der Elemente der Stickstoffgruppe zum Wasserstoff nimmt mit Erhöhung des Atomgewichts, entsprechend der Zunahme des metallischen Charakters, allmählich ab, während die Affinität zu Chlor, auch den thermochemischen Verhältnissen nach, im Allgemeinen zunimmt. Indessen ist die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Arsenchlorür AsCl_3 etwas geringer als die beim Phosphorchlorür PCl_3 , was auch der geringen Beständigkeit der Verbindungen AsX_5 (s. S. 163) entspricht. Noch deutlicher äussert sich die schwächere Affinität des Arsens in den Sauerstoffverbindungen, indem, ganz ähnlich wie bei den Elementen der Halogen- und Sauerstoffgruppe (vergl. S. 227), das seinem Atomgewichte nach dem Brom und Selen entsprechende Arsen:

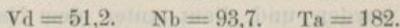


bei der Bildung seiner Verbindungen eine geringere Wärmeentwicklung wie Stickstoff und Phosphor zeigt:



Dies entspricht auch den Eigenschaften der drei Säuren: die Phosphorsäure ist beständiger als die Salpetersäure und Arsensäure; Salpetersäure oxydirt Phosphor und Arsen zu Phosphorsäure resp. Arsensäure; die Salpetersäure und die Arsensäure werden leicht zu sauerstoffärmeren Verbindungen reducirt.

Vanadin. Niob. Tantal.



In naher Beziehung zu der Gruppe des Phosphors stehen 3 seltene Elemente, das Vanadin, Niob und Tantal. Sie bilden ganz ähnliche

Verbindungen wie die Elemente der Phosphorgruppe, besitzen aber einen mehr metallischen Charakter und verbinden sich nicht mit Wasserstoff. Andererseits zeigen diese Elemente manche Aehnlichkeit mit Chrom, Eisen und Wolfram, von denen sie in ihren natürlich vorkommenden Verbindungen häufig begleitet werden (vgl. das periodische System der Elemente.)

Das Vanadin, 1801 von Del Rio beobachtet und für Chrom gehalten, bis es 1830 von Sefström als Element erkannt wurde, findet sich in der Natur hauptsächlich in Form von Salzen der Vanadinsäure (Vanadinbleierz) und in einigen Eisenerzen. Neuerdings werden Thomasschlacken von Creuzot auf Vanadinsäure verarbeitet. In freiem Zustande wird Vanadin durch Glühen der Vanadinchloride in Wasserstoff als ein hellgraues, metallglänzendes Pulver vom spec. Gew. 5,5 erhalten. Es ist schwer schmelzbar; an der Luft oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam; erhitzt, verbrennt es zu Vanadinpentoxyd Vd_2O_5 .

Vanadintrichlorid $VdCl_3$ bildet rothe Tafeln, die an der Luft leicht zerfließen; es ist nicht flüchtig.

Vanadinoxchlorid $VdOCl_3$ entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Vanadinoxid Vd_2O_3 und Kohle in Chlorgas; es ist eine citrongelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,84, die bei 126° siedet. Es raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser (ähnlich dem Phosphoroxchlorid) in Vanadinsäure und Salzsäure. Die Dampfdichte beträgt 86 ($VdOCl_3 = 173,2$).

Vanadinoxid Vd_2O_3 wird durch Glühen vom Pentoxyd Vd_2O_5 im Wasserstoffstrom erhalten und bildet ein schwarzes Pulver. Mit Sauerstoff vereinigt es sich zum Pentoxyd.

Vanadinpentoxyd Vd_2O_5 , oder Vanadinsäureanhydrid, durch Schmelzen der natürlichen Vanadinverbindungen mit Salpeter und weitere Behandlung darstellbar, ist in drei Modificationen bekannt. Es löst sich in den Alkalien und bildet mit Metallen Salze der Vanadinsäure VdO_4H_3 und der Metavanadinsäure VdO_3H .

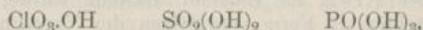
Alle diese Verbindungen sind denen der Elemente der Phosphorgruppe sehr ähnlich. Ausser ihnen bildet das Vanadin aber noch andere Verbindungen, welche denen des Schwefels und Chroms entsprechen. Zu diesen gehören das Dichlorid $VdCl_2$ und das Vanadintetrachlorid $VdCl_4$; ferner Vanadinoxidul VdO , Vanadindioxyd VdO_2 und das Oxychlorid $VdOCl_2$. Das Vanadintetrachlorid $VdCl_4$ ist eine rothbraune, bei 154° siedende Flüssigkeit; seine Dampfdichte beträgt 96 ($VdCl_4 = 191,6$).

Niob = Nb und Tantal = Ta sind in freiem Zustande wenig bekannt. Sie finden sich gewöhnlich gemeinschaftlich, als niob- und tantal-saure Salze, in einigen seltenen Mineralien, den Columbiten und Tantaliten. Die Chlorverbindungen $NbCl_5$ und $TaCl_5$ sind flüchtig und werden durch Wasser zersetzt. Mit Fluorkalium bilden Niob und Tantal Doppelsalze, wie $2KFl.NbFl_5$ und $2KFl.TaFl_5$, ferner $2KFl.NbOFl_3$ und $2KFl.TaOFl_3$. Durch Erhitzen von Niobfluorkalium $2KFl.NbFl_3$ mit Natrium entsteht Niobwasserstoff NbH , ein grauschwarzes Pulver, das beim Erhitzen zu Niobsäureanhydrid Nb_2O_5 und Wasser verbrennt.

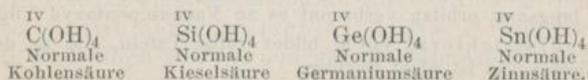
Die Oxyde Nb_2O_5 und Ta_2O_5 bilden mit Basen Salze der Niob-säure NbO_4H_3 und Tantal-säure TaO_4H_3 .

4. Sauerstoffverbindungen der Elemente der Kohlenstoffgruppe.

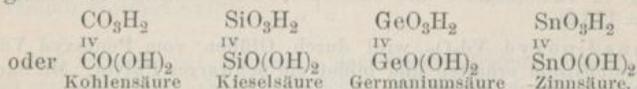
Nach Analogie mit den Hydroxylderivaten der Elemente der 3 ersten Gruppen:



und wegen der Halogenverbindungen CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 und SnCl_4 , lassen sich für die 4-werthigen Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn (vgl. S. 185) folgende normale Hydroxylderivate voraussehen:

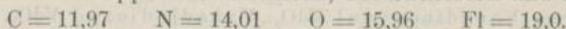


Diese normalen Hydrate oder Säuren sind jedoch wenig beständig und meist nur in Form von Abkömmlingen bekannt. Durch Austritt eines Moleküls Wasser gehen sie in folgende Verbindungen über:

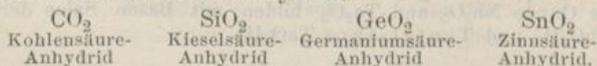


Diese Hydroxylderivate verhalten sich zu den normalen Derivaten, wie die Metasäuren der Elemente der Stickstoffgruppen zu den Orthosäuren (vgl. S. 227). Sie bilden die gewöhnlichen Säuren der 4-werthigen Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn, und sind, da sie 2 Hydroxyle enthalten, 2-basisch.

Der Kohlenstoff ist das niedrigste Glied dieser Gruppe, mit dem kleinsten Atomgewicht. Ihm entsprechen unter den Elementen der anderen 3 Gruppen der Stickstoff, der Sauerstoff und das Fluor:

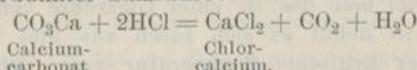


Fluor und Sauerstoff geben keine Sauerstoffsäuren. Die normalen Säuren des Stickstoffs $\text{N}(\text{OH})_5$ und $\text{N}(\text{OH})_3$ sind unbeständig und gehen leicht in die Metasäuren $\text{NO}_2\cdot\text{OH}$ und $\text{NO}\cdot\text{OH}$ über. Dem entsprechend ist auch die normale Kohlensäure $\text{C}(\text{OH})_4$ nicht beständig. Aber auch die Meta- oder gewöhnliche Kohlensäure CO_3H_2 ist unbeständig und zerfällt, wenn sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, sogleich in Wasser und das Anhydrid CO_2 . Auch die Kieselsäure, Germaniumsäure und Zinnsäure zerfallen leicht beim Erhitzen in Wasser und ihre Anhydride:



1. Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Kohlendioxyd CO_2 , oder Kohlensäure-Anhydrid (gewöhnlich Kohlensäure genannt), entsteht beim Verbrennen von Kohle und Kohlenstoffverbindungen an der Luft oder in Sauerstoff. Es findet sich im freien Zustande in der Luft (in 100 Volumen durchschnittlich 0,05 Volume) und in vielen Mineralbrunnen (Sauerbrunnen). In manchen vulkanischen Gegenden entströmt es in gewaltigen Mengen der Erde (so in der Hundsgrotte bei Neapel, und in der Eifel). Im flüssigen Zustande kommt es in einigen krystallinischen Mineralien (Bergkrystall, Topas) in kleinen Hohlräumen eingeschlossen vor. Im Grossen wird es durch Verbrennen von Coaks oder Glühen von Kalkstein dargestellt; im Laboratorium gewinnt man es am bequemsten durch Zersetzen von kohlensaurem Calcium (Marmor oder Kreide) mit verdünnter Salzsäure:



Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas, von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack. Seine Gasdichte beträgt 1,5128 (Luft = 1) oder 21,94 (H = 1), entsprechend der Molekularformel $\text{CO}_2 = 43,89$. Wegen seiner Schwere lässt sich das Gas durch Verdrängen von Luft aufsammeln, wie auch aus einem Gefäss in ein anderes, mit Luft gefülltes, übergiessen. 1 Liter davon wiegt bei 0° und 760 mm Druck unter 45° geogr. Breite im Meeresniveau 1,96519 Gramm. Durch Druck (50–60 Atmosph. bei gew. Temp.) kann das Kohlendioxyd, wie das zuerst Faraday ausführte, zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Dazu dienen die Apparate von Thilorier und Natterer. Gegenwärtig kommt das flüssige Kohlendioxyd, in schmiedeeiserne Cylinder eingeschlossen, im Handel vor und findet vielfach technische Anwendung.

Die Verdichtung des Kohlendioxydes erfolgt nur unterhalb der Temperatur von +30,9° C.; es ist das die kritische Temperatur des Kohlendioxydes (s. S. 48). Die Spannkraft bei dieser Temperatur (der kritische Druck) beträgt 77 Atmosphären. Lässt man flüssiges Kohlendioxyd, das in einem geschlossenen Gefässe enthalten ist, durch Oeffnen des Hahnes in die Luft (unter gewöhnlichem Druck) entweichen, so erstarrt es sofort (s. unten) zu einer weissen schneeartigen Masse, indem durch Verdunsten eines Theiles des flüssigen Körpers dem anderen Theile soviel Wärme entzogen wird, dass er erstarrt. Das feste Kohlendioxyd ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und verdunstet sehr langsam. Obgleich seine Temperatur sehr niedrig ist (s. unten), so kann man es doch im lockeren

Zustande ungefährdet in die Hand nehmen, da es stets von einer Gasschicht getragen ist, also nicht unmittelbar die Haut berührt; wenn man es aber zwischen den Fingern fest zusammendrückt, so verursacht es schmerzhaft Blasen.

Die Temperatur des an der Luft unter gew. Druck verdunstenden festen Kohlendioxydes (seine Siedetemperatur) beträgt gegen -78° . Mit wenig Aether bildet das feste Kohlendioxyd eine breiige Masse, die die Wärme besser leitet und sich daher als Abkühlungsmittel eignet; im Vacuum erniedrigt sich ihre Temperatur bis zu -140° C.

Das flüssige Kohlendioxyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,910 bei $-1,6^{\circ}$, 0,726 bei $+22,2^{\circ}$. Sein Ausdehnungscoefficient ist daher grösser als der der Gase; ähnlich verhalten sich auch andere nur durch starken Druck condensirbare Körper. Erwärmt man das in einer Glasröhre befindliche flüssige Kohlendioxyd, so dehnt es sich rasch aus und verwandelt sich plötzlich bei der kritischen Temperatur von $+30,9^{\circ}$ in Gas. An diesem Verhalten kann man leicht erkennen, ob die in Mineralien befindlichen flüssigen Einschlüsse (s. oben) aus flüssigem Kohlendioxyd bestehen.

Kühlt man das in einer Glasröhre befindliche flüssige Kohlendioxyd in einem Gemenge von festem schneeförmigen Kohlendioxyd mit Aether (s. oben), so erstarrt es zu einer durchsichtigen eisähnlichen Masse, deren Schmelzpunkt bei -65° liegt.

Die Tension oder Spannkraft des festen oder flüssigen Kohlendioxydes, die zugleich den zur Verdichtung nöthigen Druck bezeichnet, ist in folgender Tabelle für verschiedene Temperaturen angegeben:

Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft
$+30,9^{\circ}$	77 Atmos.	-20°	19,9 Atmos.
20°	58,0 "	-40°	10,2 "
10°	46,0 "	-60°	3,9 "
0°	35,4 "	-70°	2,1 "
		-80°	1,0 "

Bei der Schmelztemperatur des festen Kohlendioxydes (-65°) beträgt die Spannkraft gegen 3,5 Atmosphären; das entstehende flüssige Kohlendioxyd besitzt bei dieser Temperatur diese Tension. Wenn nun der äussere auf ihm lastende Druck kleiner ist, so kann es nicht als Flüssigkeit bestehen, sondern muss sogleich in Gasform übergehen. Es erklärt sich hieraus, dass das feste Kohlendioxyd an der Luft (unter gew. Druck) nicht schmelzen kann, sondern direct verdampft; ferner, dass das flüssige Kohlendioxyd unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht bestehen kann, sondern sogleich vergast oder fest wird.

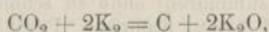
Ein gleiches Verhalten wie Kohlendioxyd zeigen auch viele andere schmelzbare feste Körper. Wenn die Tension ihrer Dämpfe bei der Schmelztemperatur grösser ist als der äussere Atmosphärendruck, so sind sie an der Luft nicht schmelzbar, da die entstehende Flüssigkeit sogleich vergast; sie verdampfen (sublimiren) ohne zu schmelzen. Solche Körper sind z. B. Arsen, Arsenoxyd As_2O_3 , Kampher, Perchloraethan C_2Cl_6 u. a. Sie können nur unter erhöhtem Druck (im zugeschmolzenen Rohr) zum Schmelzen gebracht werden. Andererseits kann man alle festen Körper, die an der Luft (unter gew. Druck) schmelzbar sind, direct in Gasform überführen, wenn man den äusseren Druck vermindert. So schmilzt Jod bei 114^0 , sublimirt aber ohne zu schmelzen im Vacuum. Quecksilberchlorid $HgCl_2$ schmilzt bei 265^0 , aber nicht mehr, wenn der äussere Druck weniger als 420 mm beträgt. Wasser schmilzt bei 0^0 und hat bei dieser Temperatur die Tension von 4,6 mm; wenn der äussere Druck geringer ist (im Vacuum), so vermag es nicht mehr zu schmelzen, sondern verdampft direct. Man hat den Druck, unterhalb welchem feste Körper nicht mehr schmelzen können, den kritischen Druck der festen Körper genannt (Carnelley). Es ist verständlich, dass dieser sog. kritische Druck weiter nichts ist als die Tension der Substanz bei ihrer Schmelztemperatur.

Wasser löst bei 14^0 ein dem eigenen gleiches Volum Kohlensäure; bei 0^0 löst es 1,79 Volume. Dieses Verhältniss bleibt bei jedem Druck constant, d. h. bei jedem Druck wird dasselbe Volum des Gases absorhirt. Da nun die Gase sich proportional dem Druck verdichten, so ist die Menge des absorhirten Gases auch proportional dem Druck. (Gesetz von Henry und Dalton.) 1 Volum Wasser absorhirt daher (bei 14^0) bei 2 Atmosphären Druck 2 Volume, bei 3 Atmosphären 3 Volume u. s. w. Kohlendioxydgas — gemessen bei gewöhnlichem Druck. Die unter höherem Druck absorhirte Gasmenge entweicht bei niedrigerem Druck unter Aufbrausen der Flüssigkeit; hierauf beruht das Schäumen von Sodawasser und Champagner, die unter höherem Druck mit Kohlensäuregas gesättigt sind. In jedem natürlich vorkommenden Wasser, namentlich Quellwasser, ist Kohlendioxyd gelöst, wodurch es den erfrischenden Geschmack erhält.

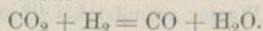
Als Erzeugniss einer vollständigen Verbrennung ist das Kohlendioxyd nicht brennbar und vermag auch nicht das Brennen der Körper zu unterhalten; ein glimmender Spahn verlöscht in ihm sogleich. Aus gleichem Grunde unterhält es nicht das Athmen. Obgleich es nicht im eigentlichen Sinne giftig ist, so wirkt doch die Beimengung weniger Procente Kohlendioxyd zur Luft erstickend, da dadurch die Ausscheidung von Kohlendioxyd aus der Lunge verzögert wird.

Bei andauerndem Durchschlagen elektrischer Funken zersetzt sich das Kohlendioxyd in Kohlenoxyd (CO) und Sauerstoff; auch beim Erhitzen auf 1300^0 erleidet es eine theilweise Zersetzung (Dis-

sociation) in Kohlenoxyd und Sauerstoff. Leitet man Kohlendioxyd über erhitztes Kalium oder Natrium, so wird es unter Abscheidung von Kohle zersetzt; das Kalium verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kaliumoxyd:



das mit überschüssigem Kohlendioxyd Kaliumcarbonat (CO_3K_2) bildet. Durch glühende Kohle wird das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reducirt (s. S. 262). Ebenso entsteht Kohlenoxyd, wenn ein Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff (gleiche Volume) durch eine rothglühende Röhre geleitet wird:



Die Zusammensetzung des Kohlendioxyds lässt sich leicht dadurch feststellen, dass man eine gewogene Menge reinen Kohlenstoffs (Diamant oder Graphit) in einem Strome Sauerstoff zu Kohlendioxyd verbrennt und dessen Gewicht bestimmt. Aus der Formel CO_2 folgt, dass in einem Volum Kohlendioxydgas das gleich grosse Volum Sauerstoff enthalten ist. Man überzeugt sich davon leicht, wenn man in einem bestimmten Volum Sauerstoff Kohle verbrennt; nach dem Abkühlen erhält man das gleiche Volum Kohlendioxyd:

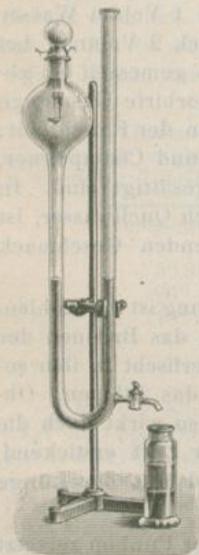
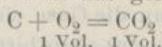


Fig. 88.

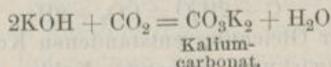
Der Versuch wird zweckmässig mittelst des Fig. 88 abgebildeten Apparates von Hofmann ausgeführt. Die kugelförmige Erweiterung des Endimeterschenkels der U-Röhre ist mittelst eines Glasstöpsels verschliessbar, wodurch zwei Kupferdrähte gehen. Der eine Draht trägt am untern Ende ein Löffelchen, worauf die zu verbrennende Kohle gelegt wird, während der andere Draht in einen feinen Platindrath endigt, der die Kohle berührt. Zur Ausführung des Versuches verdrängt man die Luft im Kugelschenkel durch einen starken Sauerstoffstrom, setzt den Stöpsel luftdicht ein, markirt das Quecksilberniveau und verbindet die Kupferdrähte mit den Polen des Inductionsstromes von 3—4 Bunsen'schen Elementen, wodurch die Verbrennung der Kohle eingeleitet wird. Da durch die entwickelte Wärme das Volum des eingeschlossenen Gases stark ausgedehnt wird, so ist es gerathen, um einem Hinausdrücken des Stöpsels vorzubeugen, zuvor durch Ausfliessenlassen von Quecksilber den Druck des

Gases auf etwa $\frac{2}{3}$ zu vermindern. Eine zweckmässige Abänderung dieses Apparates besteht darin, dass der gew. cylindrische Eudiometerschenkel mit zwei Ansatzröhrchen versehen ist, in welche Kohlenelectroden eingesetzt werden können.

Derselbe Apparat kann auch dazu dienen, die Volumverhältnisse bei der Verbrennung von Schwefel und anderen Körpern zu erläutern.

Physiologische Bedeutung des Kohlendioxydes. Das Kohlendioxyd ist in der Luft enthalten und wird von den Pflanzen eingeathmet. Die in den grünen Theilen der Pflanzen enthaltenen Chlorophyllkörper zersetzen es im Sonnenlicht, theilweise unter Ausscheidung von Sauerstoff; aus dem Reste bildet sich, unter Mitwirkung von Wasser und Ammoniak, die unendliche Menge der in den Pflanzen enthaltenen Kohlenstoffverbindungen. Der Athmungs- und Lebensprocess der Thiere verläuft dagegen im Wesentlichen anders wie der der Pflanzen. Dieselben nehmen durch die Lunge oder die Kiemen Sauerstoff der Luft auf, der unter dem Einflusse der Blutkörperchen oxydirend auf die im Blut enthaltenen Stoffe einwirkt und auf solche Weise den Lebensprocess bedingt. Als Endproducte der Oxydation erscheinen Kohlendioxyd und Wasser, die von den Thieren ausgeathmet werden. Die Aufnahme von Sauerstoff durch die Thiere und dessen Ausscheidung durch die Pflanzen, wie auch der umgekehrte Kreislauf des Kohlendioxydes, halten sich im Wesentlichen das Gleichgewicht, so dass die in der Luft enthaltenen Mengen von Sauerstoff und Kohlendioxyd keine wahrnehmbare Veränderung aufweisen.

In trockenem Zustande zeigt das Kohlendioxyd, wie alle Anhydride, weder basische noch saure Reaction. In wässriger Lösung aber färbt es blaues Lackmuspapier schwach röthlich; beim Trocknen des Papiers verschwindet die Röthung, in Folge der Verdunstung des Kohlendioxydes. Man kann daher annehmen, dass in der wässrigen Lösung freie Kohlensäure CO_3H_2 enthalten ist, die indessen leicht in das Anhydrid CO_2 und Wasser zerfällt. Die Salze der Kohlensäure bilden sich durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Basen:

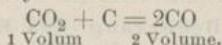


Durch Kali- und Natronlauge wird daher das Kohlendioxyd leicht absorbirt. Leitet man es durch eine Lösung von Baryum- oder Calciumhydroxyd, so erhält man einen weissen Niederschlag von Baryum- oder Calciumcarbonat (CO_3Ba bez. CO_3Ca).

Die Kohlensäure bildet als zweibasische Säure primäre (saure) und secundäre (neutrale) Salze, z. B. CO_3HK und CO_3K_2 , die auch Carbonate genannt werden. Da die Acidität der Kohlensäure nur sehr schwach ist, so zeigen die mit starken Basen gebildeten secundären Salze basische Reaction. Die schwache Kohlen-

säure wird aus ihren Salzen durch die meisten Säuren unter Zerlegung in Kohlendioxyd und Wasser verdrängt.

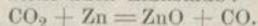
Kohlenoxyd CO. Das erste Erzeugniss der Verbrennung von Kohle ist immer das Kohlendioxyd. Sobald aber die Verbrennung oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze verläuft, so bildet sich, bei Ueberschuss an Kohle, Kohlenoxyd, indem das Dioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd reducirt wird:



Dies zeigt sich durch folgenden Versuch. Wenn man trockne Luft über erhitze Kohle leitet, so bildet sich von 400° ab bis gegen 700° fast ausschliesslich Kohlensäure. Von dieser Temperatur an tritt in wachsender Menge und von 1000° ab fast ausschliesslich Kohlenoxyd auf. Deshalb verbrennen glühende Kohlen bei mässiger Hitze ohne, bei starker Hitze (von etwa 1000° ab) mit Flamme (s. S. 176).

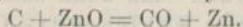
Die Volumvermehrung beim Uebergang von Kohlensäure in Kohlenoxyd lässt sich in dem S. 260 beschriebenen Apparate zeigen.

Ähnlich wie Kohle wirkt auch Zinkstaub.



Leitet man durch eine mit Zinkstaub gefüllte und zur schwachen Rothgluth erhitze Glasröhre Kohlendioxydgas, so entweicht fast reines Kohlenoxyd. Bequemer gewinnt man es durch Erhitzen von gepulvertem Magnesiumcarbonat mit Zinkstaub in einer gläsernen Retorte, wobei anfangs Kohlendioxyd-haltiges, später aber ganz reines Kohlenoxydgas erhalten wird. Auch beim Erhitzen von Zinkstaub mit äquivalenten Mengen Kreide entsteht reines Kohlenoxyd: $\text{Zn} + \text{CaCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CaO} + \text{CO}$.

Ferner entsteht Kohlenoxyd beim Glühen von Kohle mit verschiedenen Metalloxyden, wie z. B. Zinkoxyd:

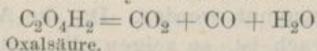


In ähnlicher Weise wird auch Wasser zerlegt. Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so entsteht ein Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff:



Aus dem nach dieser Gleichung entstandenen Kohlendioxyd bildet sich bei weiterer Einwirkung glühender Kohlen Kohlenoxyd. Dieses Gemenge wird als Wassergas bezeichnet und findet zuweilen in der Technik Anwendung [vergl. A. Naumann, Berl. Ber. 25 (1892) I, 556].

Im Laboratorium stellt man das Kohlenoxyd durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure dar; diese entzieht der Oxalsäure Wasser und zerlegt sie in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd:



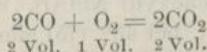
Das entweichende Gasgemenge wird durch wässrige Natronlauge

geleitet, die das Kohlendioxyd verschluckt, während das Kohlenoxyd unverändert entweicht. Noch bequemer gewinnt man das Kohlenoxyd durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (s. Eisen) mit conc. Schwefelsäure (9 Th.); das entweichende Gas wird durch Natronlauge geleitet, um es von Spuren von Kohlensäure und schwefliger Säure zu befreien. Auch beim Erhitzen conc. Ameisensäure oder ameisen-sauren Blei's mit conc. Schwefelsäure bildet sich reines Kohlenoxyd: $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Am leichtesten gewinnt man es durch Erhitzen von Kreide mit Zinkstaub (s. oben).

Seine Gasdichte beträgt 0,96715 (Luft=1) oder 13,96 (H=1), entsprechend der Molekularformel $\text{CO} = 27,93$. 1 Liter davon wiegt, unter den bei Kohlendioxyd angegebenen Bedingungen, 1,25058 Gramm. Es gehört zu den schwer verdichtbaren Gasen; seine kritische Temperatur beträgt -141° , der kritische Druck 35 Atmosphären. Das Kohlenoxyd erstarrt unter 100 mm Druck bei -207° und zeigt bei 4 mm Druck die Temperatur von -220° (Olszewsky). Siedet unter 760 mm Druck bei -190° .

In Wasser ist das Kohlenoxyd sehr wenig löslich, es löst sich aber sehr leicht in einer ammoniakalischen oder salzsauren Lösung von Kupferchlorür (Cu_2Cl_2), mit dem es eine krystallinische Verbindung bildet; beim Erhitzen der Lösung wird diese Verbindung zerlegt und das Kohlenoxyd wieder ausgeschieden.

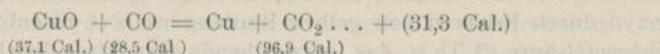
Das Kohlenoxyd ist an der Luft leicht entzündlich und brennt mit schwach leuchtender, schön blauer Flamme, wodurch es von anderen brennbaren Gasen unterschieden werden kann. Mit Luft oder Sauerstoff gemengt bildet es (ähnlich wie Wasserstoff) ein explosives Gemenge:



Die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff (die Entzündung des Kohlenoxydes) erfolgt aber nur bei einer sehr hohen Temperatur; eine brennende Kohlenoxydflamme erlischt daher leicht durch Abkühlung. Zur Entzündung eines trockenen Gemenges von Kohlenoxyd mit Sauerstoff bedarf es einer Flamme oder sehr starker Inductionsfunken; dagegen ist ein feuchtes Gemenge von Kohlenoxyd mit Sauerstoff weit leichter entzündbar und brennbar. Es erklärt sich dies daraus, dass das Kohlenoxyd sich zunächst mit dem Wasserdampf zu Kohlendioxyd und Wasserstoff umsetzt ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$), der dann mit Sauerstoff wieder zu Wasser verbrennt (s. S. 112).

In Folge seiner Oxydirbarkeit vermag Kohlenoxyd viele Metalloxyde in der Glühhitze zu reducirern und zwar mit um so

grösserer Leichtigkeit je grösser die Wärmeentwicklung ist (s. S. 267):

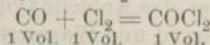


Einige Edelmetalle werden schon in der Kälte aus ihren Salzen durch Kohlenoxyd reducirt. So wird aus einer Lösung von Palladiumchlorür (PdCl_2) metallisches Palladium, aus Goldchloridlösung metallisches Gold abgeschieden; ein mit Palladiumchlorür befeuchtetes Papier wird daher geschwärzt (empfindliches Reagenz auf CO). Aus Lösungen von Platinchlorid scheidet sich beim Einleiten von Kohlenoxyd Platinchlorür aus.

Leicht oxydirbar, wird das Kohlenoxyd nur schwierig zu Kohlenstoff reducirt. Brennende Körper verlöschen in ihm. Nur durch Kalium wird es in der Hitze unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Eingeathmet (Kohlendunst) wirkt das Kohlenoxyd selbst in geringer Menge sehr giftig, indem es den Sauerstoff des Blutfarbstoffes verdrängt. Kohlenoxydhaltiges Blut ist durch scharfe Spectralreactionen leicht zu erkennen.

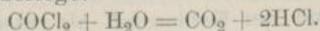
Eine höchst merkwürdige Eigenschaft des Kohlenoxyds ist erst 1890 von L. Mond im Verein mit andern Chemikern entdeckt worden: die, sich mit sehr fein vertheiltem Nickel bei 25–30° zu einer flüssigen, leicht flüchtigen Verbindung, dem **Nickelkohlenoxyd** $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu verbinden. Auch mit anderen Metallen der Eisengruppe vereinigt sich, wie seitdem beobachtet worden ist, Kohlenoxyd in ähnlicher Weise zu flüchtigen Metallcarbonylen. Das **Nickeltetracarbonyl** (Nickelkohlenoxyd) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit; bei 43° (751 mm Druck) siedet sie; bei –25° erstarrt sie krystallinisch. Ihre Dämpfe zersetzen sich bei 60° unter Explosion; an der Luft brennen sie mit stark russender Flamme [vergl. Zeitschr. f. physik. Chem. 8 (1891), 150].

Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich das Kohlenoxyd ähnlich wie Aethylen (S. 173), direct mit 2 Atomen Chlor zu **Kohlenoxychlorid** oder **Phosgenas** COCl_2 :

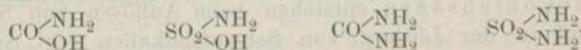


Man gewinnt es durch Zusammenleiten gleicher Volume Kohlenoxyd und Chlor im directen Sonnenlicht (daher der Name), ebenso, wenn die Gase über glühenden Platinschwamm oder über Thierkohle geleitet werden. Man erhält es auch durch Einleiten von Kohlenoxyd

in Antimonpentachlorid SbCl_5 . Ueber andere bequeme Darstellungsweisen dieses für die Farbentechnik wichtigen Körpers vergl. Erdmann, Berl. Ber. 26 (1893) II, 1990. Es bildet ein farbloses, erstickend riechendes Gas vom specif. Gewicht 49,3 ($H=1$), entsprechend der Molekularformel $\text{COCl}_2=98,6$. Phosgen lässt sich durch Abkühlen leicht verflüssigen; es siedet alsdann bei $+8^\circ$ und besitzt das spec. Gewicht 1,43. Durch Wasser wird es in Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd zerlegt:



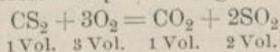
Amidoabkömmlinge der Kohlensäure, die in der organischen Chemie abgehandelt werden, und hier nur erwähnt werden sollen, sind die Amidokohlensäure oder Carbaminsäure $\text{CO}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ und das Carbamid oder der Harnstoff $\text{CO}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$. Sie verhalten sich zur Kohlensäure wie Sulfaminsäure und Sulfamid zur Schwefelsäure:



Erwähnt sei hier auch das neuerdings von Curtius und Heidenreich dargestellte Carbazid oder Stickstoffkohlenoxyd $\text{CO}\begin{matrix} \text{N}_3 \\ \text{N}_3 \end{matrix}$, das sich von der Stickstoffwasserstoffsäure herleitende Analogon des Phosgens. Es ist ein krystallisirender, aber ungemein flüchtiger, äusserst explosiver Körper. Auch in ihm zeigt sich, dass der Complex N_3 eine ähnliche Rolle zu spielen vermag wie die Halogene. Vergl. Seite 148 und Berl. Ber. 27 (1894) 2684.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel.

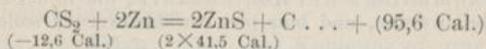
Kohlendisulfid CS_2 oder **Schwefelkohlenstoff** entsteht, entsprechend dem Kohlendioxyd, durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet; die entweichenden Dämpfe werden in einer abgekühlten Vorlage verdichtet. Der reine Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, bewegliche, erst bei -116° erstarrende Flüssigkeit von sehr schwach aetherischem, keineswegs unangenehmem Geruch, die das Licht stark bricht; ihr specif. Gewicht beträgt 1,29 bei 0° . Er ist sehr flüchtig, siedet bei 47° , entzündet sich leicht und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. Das Gemenge der Dämpfe mit Sauerstoff explodirt angezündet sehr heftig:



1 Vol. 3 Vol. 1 Vol. 2 Vol.

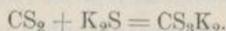
In Stickoxydulgas verbrennen die Dämpfe mit helleuchtender weisser Flamme. Bläst man auf Schwefelkohlenstoff, der sich in einer Porzellanschale (die die Wärme schlecht leitet) befindet, einen

starken Luftstrom, so wird durch die Verdunstung so viel Wärme gebunden, dass die zurückbleibende Flüssigkeit zu einer weissen, schneeartigen Masse erstarrt, die Wasser enthält. In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff unlöslich; mit Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältniss. Er löst Jod mit violettrother Farbe und dient als vorzügliches Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Kautschuck und fette Oele. Leitet man Schwefelkohlenstoff-Dämpfe über erhitzten Zinkstaub, so verbindet sich aller Schwefel mit dem Zink zu Schwefelzink, während der Kohlenstoff als russartige Kohle abgeschieden wird:



In gleicher Weise wirken auch die meisten anderen Metalle.

Das Kohlendisulfid steht zu der **Sulfokohlensäure** CS_3H_2 in ähnlicher Beziehung, wie das Kohlendioxyd zur Kohlensäure. Die Salze der Sulfokohlensäure entstehen beim Auflösen von Schwefelkohlenstoff in der Lösung von Schwefelalkalien (vgl. Sulfosalze S. 251):



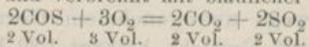
Fügt man zu der Lösung dieser Salze Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich die Sulfokohlensäure CS_3H_2 als ein rothbraunes, leicht zersetzbares Oel aus.

Die dem Kohlenoxyd CO entsprechende Schwefelverbindung CS ist nicht näher bekannt*); es giebt aber eine Schwefel und Sauerstoff enthaltende Verbindung, das

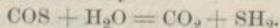
Kohlenoxysulfid COS. Es entsteht (in geringer Menge) beim Durchleiten eines Gemenges von Schwefeldämpfen und Kohlenoxydgas durch eine rothglühende Röhre und beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelsäureanhydrid:



Am leichtesten gewinnt man es aus Rhodankalium (Schwefeleyankalium CN.SK — siehe organische Chemie) durch Erhitzen mit etwas verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses Gas, dessen Geruch an Schwefelwasserstoff erinnert. Kohlenoxysulfid findet sich in einigen Schwefelquellen. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme:



In der Rothgluth wird es in Kohlenoxyd und Schwefel zerlegt. Es löst sich im gleichen Volum Wasser und zersetzt sich damit allmählich, schneller durch Alkalien, in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff:

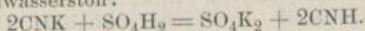


*) Beim Stehen im Sonnenlicht soll Schwefelkohlenstoff sich in Schwefel und Kohlenmonosulfid CS zersetzen — ein kastanienbraunes Pulver vom specif. Gew. 1,66.

Cyanverbindungen. Von den unzähligen Kohlenstoffverbindungen, die in der organischen Chemie abgehandelt werden, seien hier nur noch die Cyanverbindungen erwähnt, da sie auch für die anorganische Chemie von Wichtigkeit sind.

Erhitzt man stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen mit Kaliumhydroxyd, so erhält man Cyankalium CNK, das mit Eisenoxydul das sogenannte gelbe Blutlaugensalz $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ bildet. Aus diesen beiden Körpern können alle andern Cyanverbindungen dargestellt werden. Sie alle enthalten die Cyangruppe CN. In dieser Gruppe ist ein 3-werthiges Stickstoffatom mit einem 4-werthigen Kohlenstoffatom verbunden, dessen vierte Affinität

nicht gesättigt ist: $\text{N}\equiv\text{C}-$; sie verhält sich daher, ähnlich den Gruppen OH, NH_2 , CH_3 , wie ein einwerthiges Radical (s. S. 189). In ihrem chemischen Verhalten gleicht die Cyangruppe den Halogenen, Chlor und Brom; mit den Metallen bildet sie Cyanmetalle (CNK, CNAg), die den Haloïdsalzen sehr ähnlich sind. Erwärmt man Cyanmetalle mit Schwefelsäure, so bildet sich Cyanwasserstoff:



Cyanwasserstoff CNH ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die bei 27° siedet. Gleich den Halogenwasserstoffen ist der Cyanwasserstoff eine Säure, die mit Metallen und Basen Salze bildet; sie heisst daher auch Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure. Die Blausäure und ihre löslichen Salze sind äusserst starke Gifte. Wird die Cyangruppe aus ihren Verbindungen ausgeschieden, so verdoppelt sie sich und bildet Dicyan oder freies Cyan C_2N_2 (NC-CN), da sie gleich den andern einwerthigen Gruppen (wie CH_3 , vgl. Seite 189) nicht in freiem Zustande bestehen kann.

Die Bildungswärmen der soeben angeführten einfachsten Kohlenstoffverbindungen (aus amorpher Kohle) entsprechen den Symbolen

$$\begin{array}{lll} (\text{C},\text{O}) = 28,5 & (\text{CO},\text{O}) = 68,37 & (\text{C},\text{O}_2) = 96,9 \\ (\text{C},\text{O},\text{S}) = 1,4 & (\text{C},\text{S}_2) = -12,6 & (\text{C},\text{N},\text{H}) = -28,3 \\ (\text{CO},\text{Cl}_2) = 4,3 & (\text{CO}_2,\text{Aq}) = 5,8. \end{array}$$

Wenn ein Element sich mit einem andern nach multiplen Verhältnissen vereinigt, so findet bei der Bindung der ersten Atome gewöhnlich eine etwas grössere Wärmeentwicklung statt, als bei der der folgenden Atome. Dagegen ergeben die obigen Zahlen, dass die Bindung des zweiten Atoms Sauerstoff an Kohlenstoff (CO,O) 68,3 Calorien entwickelt, die des ersten Atoms (C,O) aber nur 28,5 Cal. Es lässt sich das nur daraus erklären, dass zur Verdampfung und Desaggregation der Kohlenmoleküle Wärme nöthig ist. Nehmen wir an, dass die directe Bindung des ersten Sauerstoffatoms mit einem freien Kohlenstoffatom ebenfalls 68,3 Cal. entwickelt, so würde daraus folgen, dass durch die Dissociation von 12 Gew. Theilen Kohle in gasförmige freie Atome 39,8 (= 68,3 - 28,5) Calorien gebunden werden. Hieraus würde sich auch erklären, warum bei der Bildung von Schwefelkohlenstoff CS_2 , Cyanwasserstoff CNH, Acetylen C_2H_2 Wärmeabsorption stattfindet, während sonst bei jeder directen chemischen Bildung stets Wärme entwickelt wird.

Vergleicht man die Elemente der Kohlenstoffgruppe untereinander, so ergibt sich, dass die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Siliciumverbindungen am grössten ist:

(C,Cl ₄) = 28,3	(Si,Cl ₄) = 157,6	(Sn,Cl ₄) = 129,2
(C,O ₂) = 96,9	(Si,O ₂) = 219,0	(Sn,O ₂ ,H ₂ O) = 133,5.

Aus diesen Zahlen lässt sich ableiten, dass wohl Zinndioxyd, nicht aber Siliciumdioxyd durch Kohle reducirt werden kann.

2. Sauerstoffverbindungen des Siliciums.

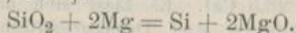
Das **Siliciumdioxyd** SiO₂ oder **Kieselsäureanhydrid** (Kiesel-erde) bildet einen Hauptbestandtheil der Erdrinde. Es findet sich darin sowohl in krystallisirtem wie in amorphem Zustande.

1) Krystallisirtes Kieselsäureanhydrid tritt in zwei Krystallsystemen auf: A) hexagonal-tetartoëdrisch hauptsächlich als Quarz (spec. Gew. 2,6) und dessen Abarten [Quarzit, Sand, Sandstein; Bergkrystall, Rauchtropas (Amethyst, Morion, Citrin; Katzen- und Tiegerauge, Aventurin); Horn- und Holzstein — mikrokrystallinisch: Chalcedon (Carneol, Chrysopras, Achat, Feuerstein) u. a.]. B) rhombisch als Tridymit (*τρίδυμις*, Drillinge) spec. Gew. 2,3.

2) Amorphes Kieselsäureanhydrid (spec. Gew. 2—2,3) findet sich in der Natur als Opal, Kiesel-sinter, Kiesel-tuff; als Rest von Organismen in Kieselguhr (Diatomeenerde, Infusorienerde u. s. w.); in Pflanzen und deren Asche; in manchen Thierstoffen (Vogelfedern, Stacheln, Haaren u. s. w.).

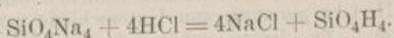
Künstlich lässt sich Kieselsäureanhydrid sowohl in seinen beiden krystallisirten Formen, wie auch in amorphem Zustand darstellen. Das in der Natur vorkommende Kieselsäureanhydrid ist immer mehr oder minder durch fremde Bestandtheile verunreinigt; am reinsten ist der Bergkrystall.

In Wasser und in allen Säuren ist das Siliciumdioxyd unlöslich; nur durch Flussssäure wird es unter Bildung von Siliciumfluorid (SiF₄) und Wasser zersetzt (Seite 183). Beim starken Glühen mit Natrium oder Kalium wird es theilweise zu Silicium reducirt; sehr leicht gelingt die Reduction bei Anwendung von Magnesiumpulver [Gattermann, Berl. Ber. 22, (1889) 186; Winkler, ebenda 23 (1890) 2652]:



Das künstlich dargestellte Siliciumdioxyd löst sich in heisser Kali- oder Natronlauge auf; auch einige natürlich vorkommende amorphe Arten sind löslich, nicht aber krystallisirtes Siliciumdioxyd. Beim Schmelzen mit den Hydroxyden oder kohlensauren Salzen der Alkalimetalle geben alle Arten der Kiesel-erde eine glasartige Masse (Wasserglas), die in Wasser löslich ist und kieselsaure Salze wie SiO₄K₄ oder SiO₃K₂ enthält. Fügt man zu der wässrigen Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes Salzsäure hinzu, so scheidet sich eine sehr voluminöse Gallerte ab, die

wahrscheinlich die normale Kieselsäure (Orthokieselsäure) SiO_4H_4 darstellt:



Mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, bildet die Gallerte ein feines amorphes Pulver, das die Zusammensetzung SiO_3H_2 besitzt. Die frisch gefällte Kieselsäure ist etwas in Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure löslich. Fügt man daher zu überschüssiger verdünnter Salzsäure eine Lösung von kieselsaurem Natrium, so bleibt die ausgeschiedene Kieselsäure gelöst. Aus dieser, Salzsäure und Chlornatrium enthaltenden Lösung kann vermittelst Dialyse ganz reine wässrige Kieselsäurelösung erhalten werden und zwar in folgender Weise. Man giesst die salzsaure Lösung in ein weites cylinderförmiges Gefäss, dessen untere Oeffnung mit Thierblase oder Pergamentpapier überzogen ist, und senkt das Gefäss (den Dialysator) in ein mit reinem Wasser gefülltes weiteres Gefäss (Fig. 89). Es findet dann ein Vorgang statt, der Osmose (von *ὄσμος*, Antrieb) genannt wird. Die Kochsalz- und Säuretheilchen dringen durch das Pergamentpapier in das äussere Wasser, während umgekehrt Wassertheilchen aus dem äusseren Gefässe in den Dialysator übergehen: für die Kieselsäure ist das Pergamentpapier undurchdringlich. Diese wechselseitige Diffusion der verschiedenen Theilchen findet so lange statt, bis die äussere und innere Flüssigkeit denselben Gehalt an diffundirbaren Substanzen aufweist. Bringt man dann den Dialysator wieder in reines Wasser, so beginnt die Dialyse aufs Neue. Nach mehrmal-

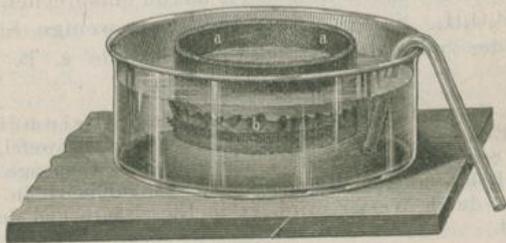


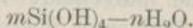
Fig. 89.

gem Erneuern des äussern Wassers erhält man endlich im Dialysator eine ganz reine, von Chlornatrium und Salzsäure freie Kieselsäurelösung. Durch Eindampfen kann die Lösung concentrirt werden; sie gesteht aber hierbei leicht zu einer Gallerte. Das Nämliche findet auch bei verdünnten Lösungen sofort statt, wenn man ihnen eine Spur Natriumcarbonat hinzufügt oder Kohlendioxydgas einleitet.

Gleich dem Chlornatrium diffundiren durch Pergamentpapier (oder vegetabilische Häute) alle krystallisirbaren löslichen Substanzen. Man hat dieselben Krystalloïde genannt, zum Unterschiede von den Colloïden, die nicht diffundiren. Zu diesen gehören Leim (colla, daher der Name Colloïd), Gummi, Gelatine, Eiweiss, Stärke, wie überhaupt die meisten Substanzen, welche vorzugsweise in den Thier- und Pflanzen-Organismen vorkommen. Gleich der Kieselsäure kennt man diese Colloïde im flüssigen löslichen und festen gallertartigen Zustande. Auch viele andere Körper (wie Eisenoxyd, Thonerde, Antimonsulfür, auch einige Elemente, wie Schwefel, Silber u. a.), die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht löslich sind, lassen sich in löslichem, colloïdalen Zustande erhalten.

Ueber „osmotischen Druck“ und Bestimmung des Molekulargewichts durch ihn vergl. unter Lösungen.

Wie schon dargelegt worden, vermögen die mehrbasischen Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, durch Vereinigung mehrerer Moleküle unter Austritt von Wasser, Anhydro- oder Polysäuren zu bilden (s. S. 241). Eine noch grössere Neigung zu derartigen Condensationen zeigt die Kieselsäure. Sie bildet eine grosse Menge von Polykieselsäuren, wie $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$, $\text{Si}_3\text{O}_4(\text{OH})_4$, $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_2$ etc., die sich von der normalen Kieselsäure nach der allgemeinen Formel ableiten:



In freiem Zustande sind diese Polysäuren nicht bekannt oder vielmehr nicht isolirt worden; es scheint aber, dass viele in der Natur vorkommende amorphe Kieselerden, wie Achat, Chalcedon, Opal, Kieselsinter, die beim Glühen 5–15% Wasser abgeben, solche Polykieselsäuren darstellen. Die natürlichen Silicate sind Salze von Polykieselsäuren. Die meisten davon entsprechen den Säuren: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$, $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_4$, $\text{Si}_3\text{O}_7\text{H}_2$, $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{H}_4$. Nur wenige Silicate leiten sich von der normalen Kieselsäure ab, wie z. B. der Peridot SiO_4Mg_2 .

Dem Kohlendisulfid CS_2 entspricht das Siliciumdisulfid SiS_2 , das durch Erhitzen von amorphem Silicium mit Schwefel, oder durch Leiten von Schwefeldämpfen über ein glühendes Gemenge von Siliciumdioxid mit Kohle erhalten werden kann. Es sublimirt in seideglänzenden Nadeln; durch Wasser wird es in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

Zu der Gruppe des Kohlenstoffs und Siliciums gehören noch **Germanium, Zinn und Blei** (vergl. S. 185), die ebenfalls Verbindungen MeO_2 und $\text{Me}(\text{OH})_4$ bilden. Indessen kommt in diesen Elementen mit Erhöhung des Atomgewichtes der metallische Charakter immer deutlicher zum Vorschein. Dies äussert sich bei den Sauerstoffverbindungen namentlich darin, dass es ausser den höchsten Oxyden auch noch Verbindungen einer niederen Oxydationsstufe giebt, wie Germaniumoxydul GeO und Zinnoxidul

SnO , die einen völlig basischen Charakter besitzen und mit Säuren Salze bilden. Wir werden daher Germanium, Zinn und Blei bei den Metallen abhandeln.

Titan.	Zirkonium.	Thorium.
Ti = 48	Zr = 90,4	Th = 231,9.

Wie das Vanadin, Niob und Tantal an die Elemente der Phosphorgruppe sich anschliessen (Seite 254), so stehen in ähnlicher Beziehung zur Siliciumgruppe die drei Elemente: Titan, Zirkonium und Thorium (vgl. das periodische System der Elemente, Seite 277):

P = 30,96	V = 51,2	Si = 28,3	Ti = 48
As = 74,9	Nb = 93,7	Ge = 72,3	Zr = 90,4
Sb = 119,6	Ta = 182	Sn = 118,8	Th = 231,9.

Sie sind ihrem ganzen Verhalten nach dem Zinn sehr ähnlich, besitzen aber in ihren Verbindungen einen mehr basischen Charakter als das Zinn. Sie sind 4-werthig und bilden Verbindungen der Form MeX_4 , wo X 1-werthige Elemente oder Gruppen bezeichnet; Verbindungen der Form MeX_2 , die den Zinnoxidverbindungen entsprechen würden, sind nicht bekannt. Die Hydrate Me(OH)_4 und MeO(OH)_2 haben einen stärker basischen Charakter als die Zinnsäure, und bilden auch mit Säuren ziemlich beständige Salze; ihre Basicität wächst mit den Atomgewichten, in der Reihenfolge Ti, Zr, Th. Dem entsprechend nimmt die Acidität der Hydrate, d. h. ihre Fähigkeit Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, allmählich ab; das Thoriumhydroxyd Th(OH)_4 vermag mit Metallen nicht mehr Salze zu bilden.

Titan.

Ti = 48.

Das Titan kommt in der Natur ziemlich selten vor, als Titandioxyd TiO_2 (Rutil, Anatas, Brookit) und in titansauren Salzen (Perowskit TiO_3Ca , Titaneisen TiO_3Fe). Das freie Titan, durch Erhitzen von Fluor-titankalium (TiFl_6K_2) mit Kalium von Berzelius erhalten, aber erst von Wöhler als solches erkannt, bildet ein graues, metallisches Pulver. Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft und zersetzt Wasser beim Kochen. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoff.

Titanchlorid TiCl_4 entsteht, ähnlich wie das Siliciumchlorid, beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Titandioxyd und Kohle. Es ist eine farblose Flüssigkeit, vom specif. Gewicht 1,76, die stark an der Luft raucht (unter Zersetzung in Chlorwasserstoff und Titansäure), bei -25° fest wird und bei 136° siedet; die Dampfdichte beträgt 95 ($H=1$), entsprechend der Molekularformel $\text{TiCl}_4=189,4$. Gegen Wasser verhält es sich wie das Zinntetrachlorid. Auch eine Verbindung Ti_2Cl_6 ist bekannt, dem Hexachloräthan C_2Cl_6 entsprechend.

Titanfluorid TiF_4 , in freiem Zustande nicht bekannt, bildet schön krystallisirte Doppelsalze, z. B. $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{KFl}$, die den Siliciumfluorwasserstoff-Salzen z. B. (SiFl_6K_2), entsprechen.

Titansäure TiO_4H_4 in reinem Zustande zuerst von H. Rose dargestellt, scheidet sich als ein weisses, amorphes Pulver aus, wenn man zu

der salzsauren Lösung der titansauren Salze Ammoniak hinzugefügt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verliert sie 1 Molekül Wasser und geht in das Hydroxyd $\text{TiO}(\text{OH})_2$ über. Aehnlich der Kieselsäure und Zinnsäure, bildet die Titansäure Polysäuren. In Alkalien und in starken Säuren lösen sich die Hydroxyde zu Salzen.

Beim Glühen geben die Hydroxyde weisses amorphes Titandioxyd TiO_2 , das auch krystallisirt als Rutil, Brookit und Anatas erhalten werden kann. Im Wasserstoffstrom gegläht, verwandelt es sich in das Oxyd Ti_2O_3 . Das Titandioxyd ist in Säuren fast unlöslich; nur von Fluorwasserstoffsäure wird es zu Titanfluorid gelöst. Beim Schmelzen mit den Alkalien bildet es Titanate.

Gegen starke Säuren verhalten sich die Hydroxyde TiO_4H_4 , TiO_3H_2 u. s. w. wie schwache Basen und bilden mit ihnen Salze (z. B. $\text{TiO} \cdot \text{SO}_4$ — Titansulfat), die durch Wasser zersetzt werden. Auch die titansauren Salze der Alkalien (TiO_3K_2 — Kaliumtitanat) sind wenig beständig. Einige Titanate finden sich in der Natur, wie z. B. TiO_3Ca , TiO_3Mg und das sogenannte Titaneisen TiO_3Fe .

Ausser diesen Verbindungen der Form MeX_4 bildet das Titan noch Verbindungen der Sesquioxydform Ti_2O_3 und der Monoxydform TiO , wie Ti_2Cl_6 und Ti_2Cl_4 ; die Sesquioxydverbindungen sind meist grün oder violett, die Monoxydverbindungen schwarz oder braun gefärbt.

Mit Stickstoff vermag das Titan verschiedene Verbindungen einzugehen. Erhitzt man Titandioxyd in Ammoniakgas, so erhält man ein dunkelviolettes Pulver von der Zusammensetzung TiN_2 . Die Verbindung Ti_2CN_4 , das sogenannte Stickstoffeyantitan, bildet sich zuweilen in kupferrothen, metallglänzenden Würfeln in den Hochöfen, wenn titanhaltige Eisenerze verschmolzen werden.

Zirkonium.

Zr = 90,4.

Das Zirkonium findet sich in der Natur ziemlich selten und nur in Verbindung mit andern Elementen vor. Am reichhaltigsten ist es in dem Zirkon (Hyacinth) ZrO_4Si enthalten. Das freie Zirkonium ist, wie der Kohlenstoff, in drei allotropischen Modificationen bekannt. Durch Schmelzen von Kalium-Zirkonium-fluorid mit Aluminium wurde es von L. Troost in glänzenden, harten, stahlgrauen, breiten Krystallblättchen vom spec. Gew. 4,15 erhalten, die, in der Knallgasflamme erhitzt, zu Zirkondioxyd, Zirkonerde verbrennen. Die graphitförmige Modification ist ebenfalls von L. Troost dargestellt worden. Das amorphe Zirkonium hatte schon Berzelius, der nach dem Entdecker Klaproth sich zuerst mit diesem Elemente beschäftigte, in derselben Weise wie das Titan, als schwarzes, leicht brennbares Pulver abgeschieden. Das Zirkonchlorid ZrCl_4 und das Fluorid ZrF_4 sind den entsprechenden Titanverbindungen ähnlich.

Zirkonsäure $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ist nicht bekannt. Metazirkonsäure $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ wird durch Ammoniak aus den sauren Lösungen als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt, der beim Glühen amorphes weisses Zirkondioxyd ZrO_2 liefert. Es ist auch eine farblose, durchsichtige, krystallisirte Modification bekannt, isomorph mit Rutil und Zinnstein. In Kali- und Natron-Lauge ist die Metazirkonsäure unlöslich, nur beim Schmelzen mit den Alkalien und deren Carbonaten giebt sie zirkonsaure Salze, ZrO_3Na_2 und ZrO_4Na_4 , die schon durch Wasser, unter Abgabe von Alkali, zersetzt werden. Frisch

gefällte Metazirkonsäure $ZrO(OH)_2$ löst sich leicht in starken Säuren, Zirkondioxyd löst sich nur in heisser, concentrirter Schwefelsäure zu $Zr(SO_4)_2$ welches aus der wässrigen Lösung krystallisirt ($Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) erhalten werden kann. Das Zirkonsulfat $Zr(SO_4)_2$ giebt mit den Alkalien Doppelsalze, die als Salze einer complexen Zirkonschwefelsäure betrachtet werden.

In der jüngsten Zeit ist die Zirkonerde von einiger Bedeutung für das Beleuchtungswesen geworden und wird in einigen chemischen Fabriken in grossen Mengen aus Zirkon dargestellt. Das fein gepulverte Mineral wird, gemengt mit Kohle, bei schwacher Rothgluth mit Chlorgas behandelt, wobei Siliciumchlorid $SiCl_4$ und Zirkonchlorid $ZrCl_4$ entstehen; oder es wird mit Fluorwasserstoff aufgeschlossen. Schon Berzelius hatte das grosse Lichtemissionsvermögen der stark erhitzten Zirkonerde beobachtet. Caron bestimmte 1868 die Grösse desselben für die Temperatur der Knallgasflamme und Tessié du Mothay suchte es practisch zu verwenden. Linnemann hat dann 1885 die Darstellung von dünnen Zirkonerde-Scheibchen gelehrt, und W. Kochs gelang es bald darauf die Zirkonerde durch ein eigenthümliches Verfahren zu fritten und in jede beliebige Form zu bringen. Die Haltbarkeit der Zirkonerde-Leuchtkörper in der Knallgasflamme, die Eigenschaft an der Luft nicht zu zerfallen, das intensive weisse Licht, welches sie auszustrahlen vermögen, dessen continuirliches Spectrum die Fraunhofer'schen Linien von A—M umfasst, sind eben so viele Vorzüge dem Drummond'schen Kalklicht gegenüber. Zirkonerde-Licht wird vielfach für Projections-Lampen, zum Photographiren und bei optischen Untersuchungen verwendet.

Thorium.

Th = 231,9.

Thorium war bis vor kurzer Zeit nur als Bestandtheil einiger seltenen nordischen Mineralien bekannt. Berzelius entdeckte es zuerst im Thorit von Arendal, später fanden es Wöhler im Pyrochlor und Kersten im Monazit. In vielen Orthiten ist es in kleinen Mengen enthalten. Die gleich zu besprechende Verwendung der Thorerde zu einer eigenthümlichen ausgedehnten Belenchtungsweise, hat das Bedürfniss nach grossen Mengen dieses Körpers entstehen lassen, und man gewinnt ihn heute aus einem neuen, reichhaltigen Monazit-Vorkommen in Mc. Dowell County, Nord Carolina, welches 5,6% davon enthält.

Das freie Thorium ist durch Reduction von Kalium-Thorium-Fluorid und Kalium-Thoriumchlorid mit Kalium oder Natrium als graues, krystallinisches Metallpulver vom spec. Gew. 11,0 erhalten worden. Seine spec. Wärme beträgt 0,0276. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Thoriumdioxyd, Thorerde ThO_2 . Das Metall wird von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure leicht gelöst. Alkalihydrate lösen es nicht auf. — Thoriumchlorid $ThCl_4$ entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff-Gas auf metallisches Thorium und schmilzt bei Weissgluth, wobei es in weissen Nadeln sublimirt. Seine Dampfdichte entspricht der Formel $ThCl_4$. Es ist löslich in Wasser und liefert Krystalle von $ThCl_4 \cdot 8H_2O$. Mit den Alkalichloriden giebt es krystallisirte Doppelchloride. Thoriumchlorid ist ein in Wasser unlösliches weisses Pulver. — Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ wird durch Fällung mit Ammoniak aus den Thoriumsalzen als weisse Gallerte erhalten. Das Hydroxyd $ThO(OH)_2$ ist nicht bekannt. Beim Glühen von Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ entsteht weisses

Thoriumdioxyd ThO_2 , das in verdünnten Säuren unlöslich ist, dagegen von heisser concentrirter Schwefelsäure in Thoriumsulfat $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ übergeführt wird. Dieses ist in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen, glänzenden Krystallen von der Formel $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Beim Kochen der wässerigen Lösung scheidet sich fast alles Thoriumsulfat in verfilzten kleinen Nadeln aus, die sich beim Erkalten langsam wieder lösen. Das Thoriumhydroxyd sowie das Dioxyd bilden mit Alkalien keine Salze. Bemerkenswerth ist der Isomorphismus von Thoriumdioxyd mit Urandioxyd, sowie von Thoriumsulfat und Uranosulfat.

Zu einer weit grösseren Bedeutung wie die Zirkonerde ist die Thorerde für das Beleuchtungswesen geworden durch die Eigenschaft schon bei der Temperatur der Bunsenflamme weiss glühend zu werden, Lichtstrahlen von jeder Brechbarkeit anzusenden. In sinnreicher Weise ist diese Fähigkeit der Thorerde von Auer von Welsbach zur Construction der Gasglühlicht-Lampe benutzt worden. Feinmaschige strumpfbartige Gewebe von Baumwolle oder Leinen, die mit Thoriumnitrat getränkt sind, umgeben die farblose Flamme eines Bunsenbrenners. Nachdem die Pflanzenfaser verbrannt ist, bleibt ein Mantel von Thorerde zurück, der genau die ursprüngliche Form des Gewebes besitzt und mit weissem, intensiven, ruhigen Lichte leuchtet.

Bor.

B = 10,9.

Das Bor wird gewöhnlich zu den Metalloïden gerechnet, steht jedoch unter ihnen vereinzelt da; es bildet einen Uebergang von den Metalloïden zu den Metallen — wie das seiner Stellung im periodischen System entspricht. Einerseits, namentlich im freien Zustande, gleicht es dem Kohlenstoff und Silicium, andererseits nähert es sich den Metallen, speciell dem Beryllium, Aluminium und Scandium (vgl. das periodische System der Elemente). Mit Wasserstoff bildet es eine gasförmige Verbindung, die jedoch wenig beständig ist und, gleich dem Antimonwasserstoff, leicht in ihre Bestandtheile zerfällt. Seine Sauerstoffverbindung B_2O_3 ist wesentlich säurebildender Natur, nähert sich aber solchen Metalloxyden (wie Aluminiumoxyd Al_2O_3), die zugleich als Basen und Säuren wirken können. Das Bor ist dreiwertig; es bildet ausschliesslich Verbindungen der Form BX_3 .

Das Bor findet sich in der Natur als Borsäure und in Form borsaurer Salze, wie B o r a x (Natriumsalz), B o r a c i t ($2\text{Mg}_3\text{B}_3\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$; Stassfurt). In freiem Zustande kann es amorph und krystallisirt erhalten werden.

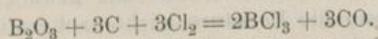
Die amorphe Modification entsteht nach Moissan beim Glühen eines Gemenges frisch geschmolzener Borsäure mit eisenfreiem Magnesiumpulver. Durch eine umständliche Bearbeitung der Schmelze erhält man

das Bor (mit noch 2% Verunreinigungen) als ein schwarzes Pulver vom spec. Gew. 2,45. Die nach anderen Verfahren dargestellten, bisher für amorphes Bor gehaltenen Körper sind Gemenge von Bor, Boreisen, Borstickstoff u. s. f. gewesen. Das nach Moissan dargestellte amorphe Bor entzündet sich bei 700° an der Luft; Schwefel, Chlor, Brom, Stickstoff, Silber und Platin gehen bei höheren Temperaturen leicht Verbindungen mit ihm ein. Das amorphe Bor besitzt sehr starke Affinität zu Sauerstoff und wirkt daher als kräftiges Reductionsmittel. Mit Bleisuperoxyd explodirt es schon beim Zusammenreiben. Sauerstoffsäuren werden durch Bor vergleichsweise leicht reducirt, Chamäleonlösung, Silbernitrat, Eisenchlorid schon in der Kälte.

Die krystallinische Modification des Bors wird durch Glühen von Bortrioxyd mit Aluminium erhalten. Das durch Aluminium ausgeschiedene Bor löst sich im überschüssigen Aluminium und krystallisirt daraus beim Erkalten; löst man das Aluminium in Salzsäure auf, so hinterbleibt das Bor in glänzenden, durchsichtigen, quadratischen Krystallen vom specifischen Gewicht 2,63, die gewöhnlich etwas gefärbt sind. Diese Krystalle bestehen jedoch nicht aus reinem Bor, sondern enthalten auch Aluminium und Kohlenstoff. Ihrem Glanze, Lichtbrechungsvermögen und ihrer Härte nach gleichen sie ganz dem Diamant. Das krystallisirte Bor ist viel beständiger als das amorphe; es oxydirt sich nicht beim Glühen und wird durch Säuren nur wenig angegriffen. Mit Kalium- und Natriumhydroxyd geschmolzen, geben beide Modificationen des Bors borsaure Salze.

Borwasserstoff BH_3 . Aehnlich den anderen Metalloïden, vermag das Bor mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung zu bilden. Sie entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Bormagnesium, erhalten durch Erhitzen von Bor, Borsäureanhydrid oder Borchlorid mit Magnesiumstaub. Es entweicht ein farbloses Gas von sehr unangenehmem Geruch, das, neben viel Wasserstoff, etwas Borwasserstoff enthält und mit heller grüner Flamme unter Abscheidung von Borsäureanhydrid brennt. Leitet man das Gas durch eine röthglühende Röhre, oder hält man in die Flamme eine kalte Porzellanplatte, so scheidet sich das Bor als brauner Anflug ab. In Silbernitratlösung erzeugt es einen schwarzen Niederschlag, der Silber und Bor enthält. [Jones u. Taylor, Berl. Ber. (1881) 14, 1397.] Durch Erhitzen von geschmolzenem Borax mit Magnesiumpulver und Behandeln des Productes mit Wasser und Salzsäure ist neuerdings auch ein fester Borwasserstoff dargestellt worden. [Cl. Winkler, Berl. Ber. (1890) 23, 772.]

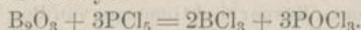
Borchlorid BCl_3 entsteht beim Erhitzen von Bor in Chlorgas und beim Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Bortrioxyd und Kohle (vgl. Siliciumchlorid und Aluminiumchlorid):



Es bildet eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,35, die bei 17° siedet. Die Dampfdichte beträgt 58 ($H=1$), entsprechend der Molekularformel $BCl_3=117$. Die Flüssigkeit raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser in Borsäure und Chlorwasserstoff:

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl.$$

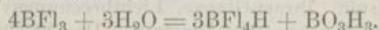
Das Bortrichlorid entsteht auch durch Einwirkung von Phosphor-
pentachlorid auf Bortrioxyd:



Borfluorid BF_3 ist dem Siliciumfluorid sehr ähnlich und wird
auch auf ähnliche Weise erhalten: durch Einwirkung von Fluor-
wasserstoff auf Bortrioxyd, oder durch Erwärmen eines Gemenges
von Bortrioxyd und Fluorcalcium mit Schwefelsäure:



Das Borfluorid ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes
Gas vom specifischen Gewicht 34 ($\text{H} = 1$), das durch starken
Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Es löst sich
äusserst leicht in Wasser (700 Volume in 1 Vol.); aus der ver-
dünnten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit Borsäure aus,
während sich **Borfluorwasserstoffsäure** BF_4H ($= \text{BF}_3.\text{FlH}$) bildet,
die im Wasser gelöst bleibt:



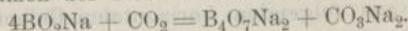
Die Reaction entspricht der Bildung von Kieselfluorwasserstoff aus
Siliciumfluorid (S. 183). Der Borfluorwasserstoff ist eine einbasi-
sche, nur in Lösung und ihren Salzen bekannte Säure.

Borsäure $\text{BO}_3\text{H}_3 = \text{B}(\text{OH})_3$ kommt in der Natur im freien
Zustande und gebunden, d. h. in Salzen, vor. In einigen vulkani-
schen Gegenden, namentlich in Toscana, entweichen aus der Erde
Wasserdämpfe (Fumarolen und Soffionen) die geringe Mengen Bor-
säure enthalten. Diese Dämpfe verdichten sich in kleinen natür-
lichen Wasseransammlungen (Lagoni) oder werden in gemauerte,
mit Wasser gefüllte Bassins geleitet. Beim Verdunsten und Con-
centriren der wässerigen Lösung scheidet sich Borsäure aus. Sie
kommt auch natürlich als *Sassolin* vor. Zur Darstellung reiner
Borsäure fällt man eine heisse Lösung von Borax (s. u.) mit Sal-
petersäure. Aus heisser Lösung scheidet sich die Borsäure in farb-
losen, glänzenden Schuppen aus; sie löst sich in 25 Theilen Wasser
von 14° , oder in 3 Theilen von 100° . Die Lösung zeigt gegen
Lackmus nur schwach saure Reaction; Curcumapapier wird nach
dem Austrocknen rothbraun gefärbt. Kocht man die Lösung, so
verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Borsäure. Eine alkoholi-
sche Lösung der Borsäure brennt mit grüner Flamme. Durch
diese Reaction kann die Borsäure leicht nachgewiesen werden.

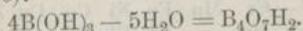
Auf 100° erhitzt, verliert die Borsäure 1 Molekül Wasser
und geht in die Metasäure BO_2H über, die bei 140° in die Tetra-
bor-säure $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$ verwandelt wird. Beim Glühen entsteht
Borsäureanhydrid oder **Bortrioxyd** B_2O_3 , eine schmelzbare, glas-
artige Masse vom specifischen Gewicht 1,8, die nur bei sehr hoher

Glühhitze etwas flüchtig ist. In Wasser löst sich das Anhydrid zu Borsäure.

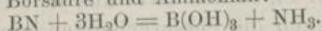
Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, die durch die meisten anderen Säuren aus der Lösung ihrer Salze ausgeschieden wird. Beim Schmelzen aber verdrängt sie, in Folge der Schwerflüchtigkeit des Anhydrids, die meisten Säuren aus deren Salzen. Salze der normalen Borsäure $B(OH)_3$ sind nicht bekannt, wohl aber deren Ester, wie $B(O.CH_3)_3$. Die Salze der Metaborsäure wie $BO.OK$, können krystallisiert erhalten werden, sind aber sehr unbeständig. Schon durch Kohlensäure werden sie unter Bildung von Salzen der Tetraborsäure zerlegt:



Diese, von der sich die gewöhnlichen borsäuren Salze ableiten (s. Borax), kann als eine Anhydrosäure aufgefasst werden, entstanden durch Zusammentreten von 4 Molekülen der trihydrischen Borsäure (vgl. S. 270):



Erhitzt man amorphes Bor in einem Strom von Stickstoff oder Ammoniak, oder glüht man ein Gemenge von Bortrioxyd und Kohle in Stickstoff oder Luft, so bildet sich **Borstickstoff** BN. Es ist das ein weisses amorphes Pulver, das in der Gasflamme erhitzt mit äusserst intensivem, grünlich weissem Licht leuchtet. Leitet man bei 200^0 Wasserdampf darüber, so bilden sich Borsäure und Ammoniak:



Mit Kohlenstoff verbindet sich Bor bei der Hitze des elektrischen Ofens zu Borcarbid B_2C , einem Körper, der dem Carborundum ähnlich, aber noch härter wie dieses ist. Borcarbid besteht aus schwarzen glänzenden Krystallen vom spec. Gew. 2, 51; es ist ganz ungemein beständig (Moissan).

Das periodische System der Elemente.

Im Vorhergehenden haben wir vier Gruppen von Elementen und ihre Verbindungen mit Wasserstoff, den Halogenen und Sauerstoff betrachtet. Die bemerkenswerthen Beziehungen der Elemente einer jeden Gruppe, wie auch der verschiedenen Gruppen zu einander, auf die schon wiederholt hingewiesen wurde, treten noch deutlicher hervor, wenn man sie in dem durch das periodische System der Elemente gegebenen Zusammenhang betrachtet. Aus der Stellung, die ein Element in diesem Systeme einnimmt, lässt sich sein physikalischer und chemischer Charakter mit grosser Sicherheit bestimmen.

Das periodische System beruht auf einer Gruppierung der Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte. Schon seit langem

Gallium, Indium, Thallium Ga Jn Tl, Arsen, Antimon, Wismuth As Sb Bi etc. sind einander so ähnlich, dass sie an die homologen Reihen der Kohlenstoffverbindungen erinnern (vgl. S. 172) und daher als homologe Elemente bezeichnet werden können. Nur in der dritten grossen Periode (Reihe 5 und 6) zeigen die mittleren Glieder einige Abweichungen.

Vergleicht man nun die 2 grossen Perioden mit den 2 kleinen Perioden, so findet man, dass die ersten Glieder einander ähnlich sind: Kalium, Rubidium, Caesium gleichen dem Natrium und Lithium; Calcium, Strontium, Baryum dem Magnesium und Beryllium. Alsdann nimmt die Aehnlichkeit alsbald ab, verschwindet scheinbar in den mittleren Gliedern und erscheint erst wieder gegen das Ende der Perioden: Jod und Brom gleichen dem Chlor und Fluor, Tellur und Selen dem Schwefel (und Sauerstoff), Wismuth, Antimon und Arsen dem Phosphor (und Stickstoff) u. s. w. Der Character oder die Function der 3 grossen Perioden ist daher etwas verschieden von der der 2 kleinen Perioden. Aber in allen 5 Perioden zeigt sich eine allmähliche, gesetzmässige Aenderung in den Eigenschaften der nebeneinander stehenden heterologen Elemente. Besonders deutlich ergiebt sich dies bei den messbaren physikalischen Eigenschaften, die alle in der Mitte der Perioden (sowohl der grossen als der kleinen) ein Maximum oder Minimum aufweisen, — wie das z. B. an den specif. Gewichten der Elemente im festen Zustande ersichtlich ist *) (vergl. ferner die Atomvolumen S. 289):

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl									
spec. Gew.	0,98	1,7	2,5	2,4	2,2	1,9	1,3									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,87	1,6	3,8	—	5,5	6,5	7,4	7,9	8,9	8,6	8,9	7,3	5,9	5,5	5,7	4	3,1.

Besonders anschaulich zeigen sich die Beziehungen in einer graphischen Darstellung, wenn man die Atomgewichte als Abscissen, die Zahlenwerthe der Eigenschaften als Ordinaten aufträgt; alsdann stellen die einzelnen Perioden Curvensegmente dar, die zu einer Curve mit abwechselnden Maximis und Minimis verschmelzen.

Die gleiche Gesetzmässigkeit zeigt sich bei den 2 kleinen Perioden auch in den chemischen Eigenschaften, namentlich in der Werthigkeit der Elemente in ihren Verbindungen mit Wasserstoff oder den Kohlenwasserstoffgruppen CH_3 , C_2H_5 etc. (vgl. S. 283):

*) Nach Landolt-Börnstein; Physikalisch-Chemische Tabellen, 2te Aufl. 1894. Seite 117.

Periodisches System der Elemente (abgerundete Atomgewichte).

Wasserstoffverbindungen höchste sat. Oxyde	Periodisches System der Elemente (abgerundete Atomgewichte)							
	I Gruppe	II Gruppe	III Gruppe	IV Gruppe	V Gruppe	VI Gruppe	VII Gruppe	VIII Gruppe
Reihen	—	—	—	MH ₄ MO ₂	MH ₃ M ₂ O ₅	MH ₂ MO ₃	MH M ₂ O ₇	(H ⁸ K) OK
1ste	H 1 Li 7	MO Be 9	M ₂ O ₃ B 10,9	C 12	N 14	O 16	FI 19	² OK
2te	Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,4	³ OK
3te	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56
4te	Cu 63	Zn 65	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79	Br 80	Ni 59
5te	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 101
6te	Ag 108	Cd 112	Jn 113	Sa 119	Sb 120	Te 125	J 126,5	Rh 103
7te	Cs 133	Ba 137	La 138	Ce 140	—	—	Sa 150	Pd 106
8te	—	—	—	—	—	—	—	—
9te	—	—	Yb 173	—	Ta 182	W 184	—	Os 190
10te	Au 197	Hg 200	Tl 204	Pb 206	Bi 208	—	—	Jr 192,5
—	—	—	—	Th 232	—	Ur 239	—	Pt 194

grossen Perioden in den drei ununterbrochenen horizontalen Reihen (S. 278) Darstellung findet, und dass deren Zerlegung in je zwei Reihen nur der secundären, doppelten Analogie mit den kleinen Perioden entspricht. Ferner ist zu bemerken, dass in der zweiten kleinen Periode die drei letzten Glieder Phosphor, Schwefel und Chlor eine volle Homologie mit den entsprechenden Gliedern der grossen Perioden zeigen — wie das in der Tabelle veranschaulicht worden ist.

Bei der ersten Aufstellung dieser Gruppierung der Elemente mussten einige, damals noch nicht sicher festgestellte Atomgewichte abgeändert werden. So wurde das Atomgewicht des Indiums = 113,4 (früher 75,6), das des Urans = 240 (früher 120) gesetzt. Alle solche Abänderungen haben sich durch neuere Untersuchungen als begründet erwiesen. Ferner musste das Atomgewicht des Tellurs (früher zu 128 bestimmt) kleiner sein als das des Jods (126,5); auch dies wird durch neuere Bestimmungen bestätigt, die das Atomgewicht 125 ergeben (vgl. S. 126) haben.

Nach früher geltenden Atomgewichten wurde den Platinmetallen, dem Silber und dem Gold die nachfolgende Stellung im periodischen System zugewiesen:

Ru = 103,5	Rh = 104,4	Pd = 106,2	Ag = 107,66
Au = 196,2	Ir = 196,7	Pt = 196,7	Os = 198,66.

Da aber thatsächlich eine engere Verwandtschaft zwischen den Elementen Ruthenium und Osmium, Rhodium und Iridium, Palladium und Platin, Silber und Gold bestand, so musste man nach dem periodischen System diese Atomgewichte als ungenau bestimmte betrachten; nach ihm war ein Wachsen der Atomgewichte in folgender Reihenfolge zu erwarten: Os, Ir, Pt, Au. Durch Untersuchungen von Seubert wurde dieser Erwartung Punkt für Punkt entsprochen; die Reihenfolge der genannten Elemente ist nunmehr folgende geworden:

Ru = 101,4	Rh = 102,7	Pd = 106	Ag = 107,66
Os = 190,3	Ir = 192,5	Pt = 194,3	Au = 196,7.

[Vergl. Seubert, Ann. Chem. (1891) 261, 272.]

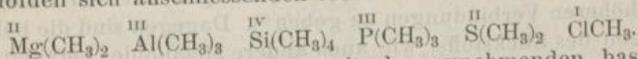
Das periodische System bietet demnach eine Controle für die Atomgewichtszahlen, die früher ganz regellos und zufällig zu sein schienen.

Ferner lässt sich auf Grund des periodischen Systems das Dasein neuer, noch unbekannter Elemente vorhersehen, die den noch nicht besetzten freien Stellen oder Lücken der Tabelle entsprechen. In der That sind jetzt schon drei solche frühere Lücken durch die Entdeckung des Galliums (Ga = 69,8), des Scandiums (Sc = 44) und des Germaniums (Ge = 72,3) ausgefüllt worden; ihre Eigenschaften haben sich mit den aus dem periodischen System erschlossenen als völlig übereinstimmend erwiesen. Gegenwärtig fehlt von den Elementen der 4 ersten Perioden (vgl. S. 278) nur noch das erste Homologe des Mangans (mit dem Atomgewicht von etwa 100). Die Reihen 5 und 6 (S. 278) sind noch sehr unvollständig, in ihnen werden wahrscheinlich die noch wenig erforschten seltenen Erdmetalle (vgl. diese u. Seite 14) Stellung finden; vielleicht aber bilden beide Reihen zusammen eine einzige Periode von etwas abweichendem Charakter.

Aus dem Gesetz der Periodicität ergibt sich bis zu einem hohen Grade der ganze Charakter eines gegebenen Elementes;

fast alle seine physikalischen und chemischen Eigenschaften werden durch seine Stellung im System bestimmt. Wir werden auf diese Beziehungen bei den einzelnen Gruppen der Metalle näher eingehen und beschränken uns hier auf die Hervorhebung einiger allgemeinen Beziehungen und des Zusammenhanges der Atomgewichte mit der chemischen Valenz der Elemente.

Besonders deutlich stellt sich im periodischen System das Verhältniss der Metalloide zu den Metallen dar. Die ersten Glieder aller Perioden (auf der linken Seite) bestehen aus den elektro-positiven Metallen, welche die stärksten Basen bilden — den Alkalimetallen Cs, Rb, K, Na, Li und den Erdalkalimetallen Ba, Sr, Ca, Mg und Be. Der basische Charakter schwächt sich in den folgenden heterologen Gliedern nach und nach ab und geht allmählich in den elektronegativen Charakter der säurebildenden Metalloide über; die letzten Glieder bestehen aus den energischsten Metalloiden Fl, Cl, Br, J. Hierbei zeigt es sich, dass in den aufeinanderfolgenden Perioden, mit grösseren Atomgewichten, der basisch metallische Charakter den metalloiden immer mehr überragt. Die erste Periode enthält 5 Metalloide (B, C, N, O, Fl), die zweite nur 4 (Si, P, S, Cl), die vierte und fünfte Periode nur je 3 (oder 2) Metalloide (As, Se, Br und Sb, Te, J), die zudem immer weniger negativ werden. Mit der metalloiden Natur ist die Fähigkeit zur Bildung flüchtiger Wasserstoffverbindungen verbunden. Aehnliche flüchtige Verbindungen geben die Metalloide auch mit den einwerthigen Kohlenwasserstoffgruppen (wie CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 etc.), die in vielen Beziehungen dem Wasserstoff gleichen. Solche metallorganische Verbindungen, in denen die Elemente dieselbe Valenz wie in den Wasserstoff-Verbindungen äussern, bilden auch die den Metalloiden sich anschliessenden Metalle:



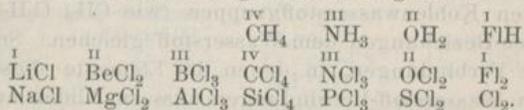
Ihre Beständigkeit nimmt aber mit der zunehmenden basischen Natur der Metalle allmählich ab; daher erstreckt sich die Fähigkeit, solche Verbindungen zu geben, in den 3 grossen Perioden nur bis zum Zink, Cadmium und Quecksilber*).

In Folge des entgegengesetzten (metalloiden und metalli-

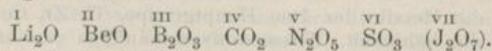
*) Für die Metalle der 4ten Hauptgruppe, Ti, Zr, Ce und Th hat Cl. Winkler die Fähigkeit, Wasserstoffverbindungen zu liefern, nachgewiesen; auch für Be, Mg, Ca, Sr, Ba und für einige Elemente der 3ten Gruppe ist die Existenz von Wasserstoffverbindungen zum mindesten wahrscheinlich gemacht worden [Berl. Ber. (1891) 24, 873, 1866], vergl. S. 47; doch sind diese Verbindungen nicht flüchtig.

schen) Charakters der beiden Enden der Perioden, ergeben sich in der die doppelte Periodicität der grossen Perioden darstellenden Tabelle (S. 280 und 281) bei den 7 verticalen Gruppen je 2 Untergruppen: links mit den mehr positiven basischen, rechts mit den mehr negativen, metalloïden Elementen. So steht in der Gruppe VI, ausser O und S (zu den kleinen Perioden gehörend), die mehr basische Untergruppe Cr, Mo, W und die metalloïde Se und Te; in der Gruppe II stehen die stark basischen Metalle Ca, Sr, Ba und die weniger basischen Schwermetalle Zn Cd Hg. Die Elemente der Gruppe VIII bilden den allmählichen Uebergang von den letzten zu den ersten.

Periodicität der chemischen Valenz. Die Gruppe I der Tabelle umfasst die einwerthigen Metalle, die Gruppe II die zweiwerthigen. In der Gruppe III findet sich das dreiwertige Metalloid Bor und die dreiwertigen Metalle Al, Sc, Y und Ga, In, Tl. In der vierwerthigen Gruppe des Kohlenstoffs erreicht die Valenz ihr Maximum; von da nimmt die Werthigkeit mit Erhöhung des Atomgewichtes stufenweise ab: die Gruppe des Stickstoffs ist dreiwertig, die Gruppe des Sauerstoffs zweiwerthig, die Gruppe der Halogene einwerthig. Diese Werthigkeit leitet sich aus den Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgruppen (v. Seite 283), oder, wo solche nicht bekannt sind, wie für das Bor und viele Metalle, aus den Halogenverbindungen ab:



Die Elemente der 4 ersten Gruppen vermögen mit den Halogenen keine höheren Verbindungen zu geben*). Dagegen sind die höheren Analogen des Stickstoffs, wie auch andere Metalloïde, befähigt, sich auch mit einer grösseren Anzahl von Halogenatomen zu verbinden (vgl. S. 190). Die höhere Werthigkeit dieser Elemente äussert sich noch deutlicher in den mehr beständigen Sauerstoffverbindungen. Stellen wir die höchsten Oxyde der 7 Gruppen, von denen Salze bekannt sind (die salzbildenden Oxyde), zusammen, so erhalten wir folgende Reihe:

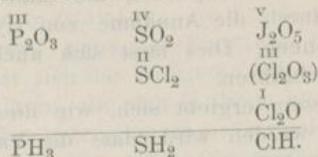


Die Elemente der vier ersten Gruppen zeigen mithin in ihren Sauer-

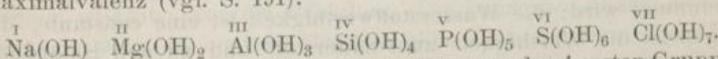
*) Erst neuerdings sind Halogenverbindungen des Caesiums und Rubidiums von der Formel CsM₃ und CsM₅ dargestellt worden; vergl. bei Caesium.

stoffverbindungen dieselbe Werthigkeit, wie in den Verbindungen mit Wasserstoff (oder mit Kohlenwasserstoffradicalen) und den Halogenen; in den drei letzten Gruppen dagegen zeigt sich ein stetiges Anwachsen der Werthigkeit zum Sauerstoff*).

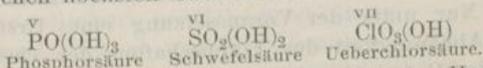
Ausser diesen höchsten Oxyden, die sich durch ihre grössere Beständigkeit auszeichnen, bilden die Elemente der drei letzten Gruppen noch niedrigere Oxyde, indem sie auf solche Weise zur Wasserstoffwerthigkeit zurückkehren:



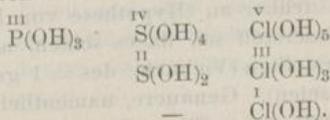
Ganz analog den Oxyden sind die Hydroxylverbindungen (Hydroxyde oder Hydrate) der Elemente der 7 Gruppen constituirt. Wir haben unter ihnen folgende Grenzreihe, als Ausdruck der Maximalvalenz (vgl. S. 191):



Die Hydroxylverbindungen der Elemente der 4 ersten Gruppen bestehen im freiem Zustande, ausgenommen die Kohlenstoffverbindung C(OH)₄, von der jedoch einige Abkömmlinge bekannt sind. Der stark basische Charakter der Hydroxyde der Gruppe I schwächt sich stufenweise in den folgenden Gruppen ab, bis zu dem schwach sauren Hydrate Si(OH)₄. Die Hydrate der drei letzten Gruppen sind saurer Natur, entweder unbeständig oder nicht bekannt. Indem sie 1, resp. 2 und 3 Moleküle Wasser verlieren, gehen sie in die gewöhnlichen höchsten Säuren über:



Aehnlich verhalten sich die nicht gesättigten Hydroxyde:



Von dem Hydrate S(OH)₄ leitet sich die schwefelige Säure SO(OH)₂

*) Die Verbindung S₂O₇, Schwefelheptoxyd (vgl. S. 210), fügt sich allerdings dieser Reihenfolge nicht ein; sie gehört sehr wahrscheinlich zu den eigentlichen Superoxyden, mit der Kette -O-O-, so dass man aus ihrer Zusammensetzung einen sicheren Schluss auf die Valenz des Schwefels nicht ziehen kann; vergl. S. 191 u. 223.

ab; von dem Hydrate $\text{Cl}(\text{OH})_5$ die Chlorsäure $\text{ClO}_2.\text{OH}$, von dem Hydrate $\text{Cl}(\text{OH})_3$ die chlorige Säure $\text{ClO}.\text{OH}$. Die Hydrate $\text{P}(\text{OH})_3$, $\text{S}(\text{OH})_2$ und ClOH sind sehr unbeständig; die beiden ersten lagern sich, wie es scheint, leicht in $\text{HPO}(\text{OH})_2$ und $\text{HSO}.\text{OH}$ um (v. S. 241 und 209).

In gleicher Weise ist schon früher (bei der Ueberjodsäure, der Schwefelsäure und der Salpetersäure) gezeigt worden, dass die sogenannten Krystallwasserhydrate, die man als Molekularverbindungen auffasst, durch die Annahme von Hydroxylverbindungen erklärt werden können. Dies lässt sich auch für viele Salze mit Krystallwasser durchführen.

Aus alle diesem ergibt sich, wie dies in der Folge noch weiter ausgeführt werden wird, dass die Valenzverhältnisse der Elemente in dem periodischen System zum Ausdruck kommen; wir müssen daraus schliessen, dass in der That die Werthigkeit nicht nur eine den Elementen an und für sich zukommende Eigenschaft ist, sondern auch durch die Natur der sich bindenden Elemente beeinflusst wird: die Wasserstoffwerthigkeit ist eine constante, dagegen ist die Werthigkeit zum Sauerstoff und zu den Halogenen eine nach bestimmten Regeln wechselnde. Die Valenz ist daher nicht eine absolute Eigenschaft der Elemente (v. S. 191).

Aus dem periodischen System, der natürlichen Eintheilung der Elemente, scheint mit Nothwendigkeit hervorzugehen, dass die Atome der chemischen Grundstoffe verschiedene Gefüge oder Verdichtungszustände ein und derselben Ursubstanz sein müssen — die Einheit des Stoffs, die der von uns bereits erkannten Einheit der Kraft entspricht. Nur unter der Voraussetzung eines Urstoffes ist die periodische Abhängigkeit der Eigenschaften der chemischen Elemente von der Grösse der Atomgewichte zu begreifen.

Man nahm früher an (Hypothese von Prout), dass diese Ursubstanz der Wasserstoff sei, da es schien, als ob alle Atomzahlen ganze Zahlen darstellten (Vielfache des = 1 gesetzten Atomgewichts vom Wasserstoff seien). Genauere, namentlich von Stas mit ausserordentlicher Schärfe ausgeführte Bestimmungen haben jedoch ergeben, dass dies nicht allgemein der Fall ist [J. S. Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse. Deutsch von Aronstein. Leipzig 1867]. Es ist die Frage aufgeworfen worden, ob die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen etwa davon herrühren könnten, dass bei chemischen Umsetzungen

der Körper eine gewisse Menge wägbaren Aethers aus- oder eintritt. Versuche von H. Landolt haben jedoch diese Frage in verneinendem Sinne entschieden und dadurch den letzten Ausweg geschlossen, welcher der Prout'schen Hypothese noch offengeblieben war [Berl. Ber. 26 (1893) II, 1820].

Indessen muss darauf hingewiesen werden, wie offenbar nicht nur das Atomgewicht allein die Eigenschaften eines Elementes bedingt, sondern auch Molekulargewicht und Energieverhältnisse im Molekül hierauf grossen Einfluss haben. Nur unter dieser Annahme lässt sich das Auftreten allotroper Modificationen eines Elementes erklären, die sich in ihrem allgemeinen Verhalten oft mehr von einander unterscheiden, wie zwei verschiedene, aber mit einander verwandte Elemente. Das treffendste Beispiel hierfür liefert der Phosphor in seinen verschiedenen Abarten; ähnliche Verhältnisse haben wir beim Kohlenstoff — Russ, Graphit, Diamant — beim Sauerstoff — gewöhnlicher Sauerstoff und Ozon — kennen gelernt. Nur die Fähigkeit, eine begrenzte Anzahl andersartiger Atome zu binden, bleibt in allen Modificationen eines Elementes erhalten. So liefert der rothe Phosphor bei der Oxydation die nämlichen Oxyde und Säuren wie der gelbe, wenn auch unter anderen äusseren Bedingungen; und aus dem Diamanten entsteht beim Verbrennen dieselbe Kohlensäure, wie aus Russ und Graphit. Als Funktion des Atomgewichtes erscheint demnach die Valenz, die ein Element andern Elementen gegenüber bekundet, und der chemische Charakter der Verbindungen, die aus der Vereinigung mit andern Elementen entstehen; die physikalischen Eigenschaften des Element's dagegen sind auch von dem Molekulargewicht und den Energieverhältnissen im Molekül abhängig.

Andrerseits zeigen uns die allotropen Modificationen, dass durch verschiedenartige Anordnung gleichartiger Atome Substanzen entstehen können, in denen nur eine wissenschaftlich geschärfte Beobachtung Abarten eines einzigen Stoffes zu erkennen vermag. In ähnlicher Weise könnten unsere Elemente aus Modificationen nur eines Urstoffes bestehen.

Die Metalle.

Ogleich es keine scharfe Grenze zwischen Metallen und Metalloïden giebt, so bilden diese beiden Körperklassen in ihrem Gesamtverhalten doch einen deutlichen Gegensatz, wie das in dem periodischen System der Elemente zum Ausdruck kommt (s. S. 277). In physikalischer Beziehung wird der Charakter der Metalle durch das äussere Aussehen und durch die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität bestimmt. In chemischer Beziehung äussert er sich hauptsächlich darin, dass die Sauerstoffverbindungen Basen sind; jedoch sehen wir, dass mit Zunahme der Zahl der Sauerstoffatome der basische Charakter der Oxyde sich stufenweise abschwächt und in den von Säuren übergeht.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur feste, wenig flüchtige Körper. Sie sind undurchsichtig, und nur einige, wie das Gold, lassen, in dünne Blättchen ausgeschlagen, das Licht etwas durchscheinen. In zusammenhängender Masse zeigen sie Metallglanz und besitzen meistens eine weissgraue Farbe; nur Gold und Kupfer sind lebhaft gefärbt.

Die meisten Metalle krystallisiren in Formen des regulären Systems; nur einige, die schon einen metalloïden Charakter aufweisen, sind nicht regulär. So krystallisirt das Wismuth, wie das Antimon, in hexagonalen, das Zinn in quadratischen Formen.

Das specifische Gewicht der Metalle schwankt von 0,59 bis 22,4, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Lithium	0,59	Rubidium	1,52
Kalium	0,86	Calcium	1,57
Natrium	0,97	Magnesium	1,74

Aluminium	2,60	Wismuth	9,8
Baryum	3,75	Silber	10,5
Germanium	5,47	Blei	11,4
Arsen	5,73	Palladium	11,5
Antimon	6,7	Thallium	11,8
Zink	7,1	Quecksilber	13,55 [*])
Zinn	7,3	Gold	19,3
Eisen	7,8	Platin	21,5
Kobalt	8,5	Iridium	22,4
Kupfer	8,9	Osmium	22,5

Im Allgemeinen nehmen die specif. Gewichte der Metalle wie auch der Metalloide mit den Atomgewichten zu; sie stehen in einer periodischen Abhängigkeit von ihnen. Die ersten Glieder aller Perioden haben niedrige specif. Gewichte; diese wachsen allmählich bis zur Mitte der Perioden, wo sie ein Maximum erreichen, und nehmen dann wieder ab (s. S. 279). Noch deutlicher äussern sich diese Beziehungen, wenn man nicht die specif. Gewichte, sondern die specif. Volume oder Atomvolumen vergleicht, d. h. die Quotienten aus den Atomgewichten (A) und den specif. Gewichten (d):

$$\frac{A}{d} = \text{specif. Volum. (Atomv.)}$$

Diese Quotienten drücken die relativen Volume der Atome (im festen oder flüssigen Zustande) aus. So ist das Atomvolumen des Lithiums

$$\frac{7}{0,59} = 11,9, \text{ das des Kaliums } \frac{39,03}{0,86} = 45,4 \text{ d. h. das Kalium-Atom er-}$$

füllt einen 3,8mal grösseren Raum als das Lithiumatom. Die periodischen Veränderungen der Atomvolumen sind denen der specif. Gewichte entgegengesetzt, da die Atomvolumen durch Division der Atomgewichte durch die specif. Gewichte erhalten werden. Daher nehmen die Atomvolumen, angefangen von den ersten Gliedern der Perioden (Li, Na, K, Rb), allmählich ab, erreichen in der Mitte der Perioden ein Minimum und wachsen dann wieder bis zu den letzten Gliedern (Cl, Br, J). Dagegen zeigt sich bei den homologen Elementen (der vertikalen Reihen) mit Erhöhung der Atomgewichte fast stets eine Zunahme der Atomvolumen.

Da in den drei grossen Perioden die Veränderungen der Atomvolumen (wie auch aller anderen physikalischen Eigenschaften) eine einfache Periodicität (keine doppelte, wie die Valenzen) zeigen, so sind sie in der folgenden Tabelle durch die fortlaufenden Reihen ausgedrückt (v. S. 290):

^{*}) Flüssig; fest: 14,2.

Quelle
S. 279

Wider
Trennung

hohen Temperatur des Knallgasgebläses. Die Schmelzpunkte der wichtigsten derselben sind folgende:

Quecksilber	-39°	Aluminium	850°
Rubidium	+38°	Germanium	900°
Kalium	62°	Silber	950°
Natrium	96°	Gold	1035°
Zinn	230°	Kupfer	1054°
Wismuth	265°	Gusseisen	1150°
Cadmium	320°	Schmiedeeisen	1500°
Blei	330°	Platin	1775°
Zink	420°	Iridium	1950°

Noch schwerer schmelzbar wie Platin sind Ruthenium und Osmium, ferner Chrom, Molybdän, Uran, Wolfram und Vanadin.

Die leicht schmelzbaren Metalle sind auch vergleichsweise leicht flüchtig. Quecksilber siedet bei 360°, Kalium und Natrium gegen 440°, Cadmium bei 770°, Zink gegen 950°; auch die schwer schmelzbaren Metalle lassen sich im elektrischen Ofen verflüchtigen. Die Metallboride, Silicide und Carbide dagegen (s. S. 184) widerstehen Temperaturen, wobei Platin, Kalk und sogar Kohle sich verflüchtigen (Moissan).

Alle diese physikalischen Eigenschaften stehen in periodischer Abhängigkeit von den Atomgewichten, wie dies bei den einzelnen Gruppen näher ausgeführt werden wird.

Specifische Wärme. Atomwärme.

Unter allen physikalischen Eigenschaften der Metalle ist in chemischer Beziehung ihre Wärmecapazität am wichtigsten, da sie zur Bestimmung der Atomgewichte dienen kann. Um ein und dieselbe Gewichtsmenge der verschiedenen Metalle, oder Körper überhaupt, auf eine und dieselbe Temperatur zu erwärmen, bedarf es sehr verschiedener Wärmemengen. Dies zeigen die folgenden Versuche. Fügt man zu 1 kg Wasser von 0° 1 kg Wasser von 100°, so beträgt die Temperatur des erhaltenen Gemenges von 2 kg Wasser 50°. Die Wärmemenge, die zum Erwärmen von 1 Gewichtstheil Wasser um 1° nöthig, ist für alle Temperaturen von 0–100° nahezu gleich; man bezeichnet dieselbe als Wärmeeinheit oder Calorie. Fügt man aber zu 1 kg Wasser von 0° 1 kg Quecksilber von 100°, so beträgt die Temperatur des Wassers und des Quecksilbers nach ihrer Ausgleichung nur 3,2°. Mithin hat das Quecksilber, indem es sich um 96,8° (von 100 bis 3,2°) abkühlte,

3,2 Calorien abgegeben. Die in gleichen Gewichtstheilen Wasser und Quecksilber enthaltenen Wärmemengen verhalten sich daher wie 96,8 zu 3,2, d. h. die specif. Wärme des Quecksilbers (die des Wassers = 1 gesetzt) beträgt $\frac{3,2}{96,8} = 0,0332$.

Vergleicht man die derart gefundenen specifischen Wärmen der festen Elemente mit deren Atomgewichten, so findet man, dass sie ihnen nahezu umgekehrt proportional sind, und dass daher das Product aus der specif. Wärme und dem Atomgewicht für alle festen Elemente eine constante Grösse ist. Diese Thatsache wurde zuerst von Dulong und Petit aufgefunden (1819) und in dem Gesetze ausgedrückt: Die festen Elemente besitzen dieselbe Atomwärme. In nachstehender Tabelle sind die bis jetzt bestimmten specifischen Wärmen der Elemente im festen Zustande aufgeführt; W bezeichnet die specif. Wärme, A das Atomgewicht und das Product $W \times A$ die Atomwärme.

Elemente.		W	A	$W \times A$
Wasserstoff*)	H	5,880	1	5,9
Lithium	Li	0,941	7,0	6,6
Beryllium	Be	0,408	9,0	3,7
Bor amorph	B	0,254	10,9	2,8
Graphit, Kohle	C	0,174	11,97	2,1
Diamant		0,143		1,7
Natrium	Na	0,293	22,99	6,7
Magnesium	Mg	0,250	24,3	6,1
Aluminium	Al	0,214	27,0	5,8
Silicium kryst.	Si	0,165	28,3	4,6
Phosphor gelb	P	0,189	30,96	5,9
Schwefel rhomb.	S	0,178	31,98	5,7
Kalium	K	0,166	39,03	6,5
Calcium	Ca	0,170	39,9	6,8
Scandium	Sc	0,153	44	6,7
Chrom	Cr	0,121	52,0	6,3
Mangan	Mn	0,122	54,8	6,7
Eisen	Fe	0,114	55,9	6,4
Nickel	Ni	0,108	58,7	6,4
Kobalt	Co	0,107	59,3	6,3
Kupfer	Cu	0,095	63,3	6,0
Zink	Zn	0,094	65,1	6,1
Gallium	Ga	0,079	69,8	5,5
Germanium	Ge	0,077	72,3	5,6

*) Als Palladiumwasserstoff.

Elemente.	W	A	W × A	
Arsen krystall.	As	0,082	74,9	6,2
Selen kryst.	Se	0,080	78,9	6,3
Brom fest	Br	0,084	79,76	6,7
Zirkon	Zr	0,066	90,4	6,0
Molybdän	Mo	0,072	96,0	6,9
Ruthenium	Ru	0,061	101,4	6,2
Rhodium	Rh	0,058	102,7	6,1
Palladium	Pd	0,059	106	6,3
Silber	Ag	0,057	107,66	6,1
Cadmium	Cd	0,054	111,8	6,0
Indium	In	0,057	113,4	6,5
Zinn	Sn	0,054	118,8	6,5
Antimon	Sb	0,051	119,6	6,1
Tellur	Te	0,047	125	6,0
Jod	J	0,054	126,53	6,8
Lanthan	La	0,045	138	6,2
Cer	Ce	0,045	139,9	6,3
Wolfram	W	0,038	183,6	6,1
Osmium	Os	0,031	190,3	6,0
Iridium	Ir	0,032	192,5	6,1
Platin	Pt	0,032	194,3	6,2
Gold	Au	0,032	196,7	6,3
Quecksilber fest	Hg	0,032	199,8	6,4
Thallium	Tl	0,033	203,6	6,7
Blei	Pb	0,031	206,4	6,4
Wismuth	Bi	0,030	208,4	6,2
Thorium	Th	0,027	231,9	6,2
Uran	Ur	0,027	239	6,4

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Atomwärme der meisten Elemente zwischen 5,8 und 6,8 liegt und im Mittel 6,3 beträgt.

Nur bei wenigen Elementen ist die Atomwärme etwas geringer (bei Schwefel, Phosphor, Silicium, Aluminium, Germanium) oder bedeutend geringer (bei Kohlenstoff, Bor, Beryllium) als die mittlere Atomwärme. Es sind das solche Elemente, die ein geringes Atomgewicht haben, einen metalloïden Charakter zeigen und in der Mitte der zwei kleinen Perioden stehen. Auch diese Abweichungen stehen in deutlich periodischer Abhängigkeit von den Atomgewichten:

Li	Be	B	C	N	O	Fl
6,6	3,7	2,8	1,9	—	—	—
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
6,7	6,1	5,8	4,6	5,9	5,7	—

Die Abweichungen vom Mittel erklären sich zum Theil daraus, dass die meisten Elemente in ihren verschiedenen Modificationen (krystallinisch, amorph, gehämmert) auch verschiedene Wärmecapacität besitzen, wie für den Kohlenstoff angegeben ist. Bedeutender ist jedoch der Einfluss der Temperatur. Die in der Tabelle gegebenen Zahlen bezeichnen meist die Wärmecapacität bei mittlerer Temperatur. Schon früher war es bekannt, dass mit der Temperatur die Wärmecapacitäten eine geringe Zunahme zeigen, aber erst 1875 ist durch H. F. Weber nachgewiesen worden, dass für die Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium, die bei mittlerer Temperatur eine auffallend niedrige Atomwärme besitzen, die Zunahme eine sehr beträchtliche ist, dass oberhalb einer bestimmten Temperatur die Atomwärme ziemlich constant wird und dann nahezu dem Gesetze von Dulong und Petit entspricht. Ein gleiches Verhalten zeigt, nach Nilson, auch das Beryllium:

	W	A	W × A
Diamant, Graphit über 900 ⁰	0,459	11,97	5,5
Bor über 600 ⁰	0,5	10,9	5,5
Silicium über 200 ⁰	0,204	28,3	5,8
Beryllium bei 257 ⁰	0,58	9,0	5,2

Es ist wahrscheinlich, dass für alle Elemente eine bestimmte Temperatur besteht, bei der ihre Wärmecapacitäten erst genau vergleichbar sind.

Diese nahe Uebereinstimmung der gefundenen Atomwärme der Elemente mit der mittleren ist zweifellos eine gesetzmässige und wir müssen schliessen, dass die geringen Abweichungen zum Theil von der Ungenauigkeit der Beobachtungen und der nicht völligen Reinheit der untersuchten Körper herrühren, zum Theil aber auch durch uns noch unbekannt Ursachen physikalischer Natur bedingt sind. Die spezifische Wärme kann daher zur Ableitung des Atomgewichtes eines Elementes dienen; *das Atomgewicht ist nahezu gleich dem Quotienten aus 6,3 und der spezifischen Wärme*: $A = \frac{6,3}{W}$.

Die aus der spezifischen Wärme abgeleiteten Atomgewichte — die sog. thermischen Atomgewichte — der Elemente stimmen in allen Fällen mit den aus der Dampfdichte ihrer flüchtigen Verbindungen erschlossenen nahezu überein. In den Fällen, wo für ein Element keine flüchtigen Verbindungen bekannt sind,

dient daher die Bestimmung der specifischen Wärme als einziges sicheres Mittel, das wirkliche Atomgewicht festzustellen — wie aus folgendem Beispiel ersichtlich. Durch die Analyse war für das

Indium mit grosser Genauigkeit des Aequivalent $37,8$ (InCl) festgestellt; es blieb aber unbekannt, ob dem Atomgewicht nicht die doppelte oder dreifache Grösse zukomme. Die specif. Wärme des Indiums wurde dann = $0,0569$ gefunden, woraus sich das Atomgewicht $\frac{6,3}{0,0569} = 110,7$ ableitet, — eine Zahl, die dem verdrei-

fachten Aequivalentgewichte des Indiums $113,4$ ($= 37,8 \times 3$) sehr nahe kommt. Es folgt hieraus, dass das wahre Atomgewicht des Indiums $113,4$ beträgt und das Indium dreiwertig (InCl_3) ist.

In ihren festen Verbindungen behalten die Elemente die ihnen im freien festen Zustande zukommende specif. Wärme bei; die Molekularwärme ist daher nahezu gleich der Summe der Atomwärmern der Elemente, woraus das Molekül zusammengesetzt ist — Gesetz von Neumann und H. Kopp. Daher kann die Atomwärme der nicht im starren Zustande bekannten Elemente aus der Molekularwärme ihrer Verbindungen abgeleitet werden. Man findet so folgende Atomwärmern: für Stickstoff $5,0$, für Chlor $5,9$, für Sauerstoff 4 , für Fluor 5 , für Wasserstoff $2,3$.

Im freien Zustande besitzen die gasförmigen Elemente meist eine geringere Atomwärme, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich:

	A	W*)	A × W
Sauerstoff	15,96	0,156	2,5
Wasserstoff	1	2,405	2,4
Stickstoff	14	0,172	2,4
Chlor	35,37	0,093	3,3

Das Gesetz von Dulong und Petit, wonach die Elemente im starren Zustande gleiche Atomwärme besitzen — $A \cdot W = A_1 \cdot W_1$ — zeigt eine merkwürdige Analogie mit einer Folgerung der kinetischen Gastheorie (s. S. 104), nach der die Moleküle der Gase bei gleichen Temperaturen gleiche lebendige Kraft haben — $Mv^2 = M_1 v_1^2$ — und diese bei gleicher Temperatursteigerung die gleiche Zunahme erfährt. Wie im Gaszustande die Moleküle, so sind für den festen Zustand die Atome diejenigen Massentheilchen, die gleich grosse kinetische Energie der Wärmebewegung besitzen. Bei einer Erhöhung der Temperatur wächst im festen Zustande die Energie jedes Atoms um den gleichen Betrag, im Gaszustande dagegen nimmt die kinetische Energie jedes Moleküls um gleich viel zu. So-

*) Bei constantem Volum.

wohl für die Moleküle der Gase wie für die Atome der festen Körper ist daher die Geschwindigkeit ihrer Wärmebewegung um so grösser, je kleiner ihre Massen sind — die Massen zweier verschiedenartiger Atome verhalten sich umgekehrt zu einander wie die Quadrate ihre Geschwindigkeiten.

Isomorphismus.

Aus der Wärmecapazität der festen Körper lassen sich, wie im Vorhergehenden gezeigt, direct die Atomgewichte der Elemente ableiten, während aus der Gasdichte der flüchtigen Verbindungen die Molekulargewichte und aus diesen dann indirect die Atomgewichte erschlossen werden (vgl. S. 86). Ein drittes, wenn auch weniger allgemeines und sicheres Mittel zur Bestimmung der Atom- und Molekulargewichte, bietet sich in dem Isomorphismus. Man versteht darunter die zuerst von Mitscherlich (1819) nachgewiesene Erscheinung, dass die Krystallform chemisch ähnlicher Körper gleich oder nahezu gleich ist; als wesentliches Merkmal isomorpher Körper tritt noch ihre Fähigkeit hinzu, zusammen krystallisiren — sog. isomorphe Mischungen bilden zu können. Daher lässt sich aus dem Isomorphismus zweier Verbindungen auf eine analoge chemische Zusammensetzung, auf gleichviel Atome im Molekül schliessen. Demnach werden solche Mengen der Elemente, die sich in isomorphen Verbindungen vertreten können, als die relativen Atomgewichte anzunehmen sein. So z. B. waren für die Metalle Calcium, Strontium und Baryum, die keine flüchtigen Verbindungen geben, die Atomgewichte auch nicht aus der Wärmecapazität abgeleitet; die Isomorphie aber vieler ihrer Verbindungen mit denen des Magnesiums war entscheidend, diejenigen Mengen dieser Elemente, die 24,3 Gewichtstheile Magnesium (1 Atom) vertreten, als ihre wahren Atomgewichte anzunehmen.

Bei dem gegenwärtigen Stande der Chemie kommt jedoch dem Isomorphismus, als Mittel zur Bestimmung der Atomgewichte, nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Die Erscheinungen der Polymorphie, wonach ein und dieselbe Substanz häufig mehrere Krystallformen besitzt, lehren uns, dass die Krystallform nicht allein durch die chemischen Moleküle bedingt wird, sondern dass diese (nach bis jetzt unbekanntem Gesetze) zu complicirteren Krystallmolekülen zusammentreten können; die Krystallmoleküle sind dann bestimmend für die Krystallform.

Andererseits besitzen sehr häufig chemisch unähnliche Körper die nämliche Krystallform. So ist der dimorphe kohlensaure Kalk (CO_3Ca) als Kalkspath isomorph mit Natronsalpeter (NO_3Na), als

Arragonit mit Kalisalpeter (NO_3K). Mithin ist der Isomorphismus zu chemischen Schlussfolgerungen nur mit Vorsicht anzuwenden. Dennoch zeigt sich im Allgemeinen, dass chemisch ähnliche Körper gleiche Krystallform besitzen, namentlich wenn man die Aehnlichkeit der Elemente nach den Gruppen des periodischen Systems in Betracht zieht. Dieses System findet auch im Isomorphismus eine Stütze. So bestätigt der Isomorphismus der Natriumverbindungen mit den Silber- und Kupferoxydulverbindungen, der übermangansauren mit den überchlorsauren Salzen (MnO_4K und ClO_4K), der chromsauren mit den schwefelsauren Salzen (CrO_4K_2 und SO_4Na_2) die im periodischen System ausgedrückten Beziehungen. Näheres hierüber bei den einzelnen Gruppen.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle vereinigen sich im Allgemeinen leicht mit den Metalloïden und bilden mit ihnen wohl gekennzeichnete Verbindungen, deren Eigenschaften wesentlich von denen der sie zusammensetzenden Elemente verschieden sind. Je grösser der chemische Unterschied zweier Körper (Metall und Metalloïd, Base und Säure), um so lebhafter pflegen sie sich zu vereinigen und um so beständiger ist ihre Verbindung. Wie wir gesehen haben, vereinigen sich die einander ähnlichen Metalloïde der Gruppe des Chlors und Schwefels im Allgemeinen nur zu wenig beständigen und ihren Mutterstoffen sehr ähnlichen Verbindungen. Auch die Metalle verbinden sich untereinander nur zu Körpern — Legirungen genannt — die von ihnen im Grossen und Ganzen wenig verschieden sind.

Die Legirungen sind für den festen Zustand wesentlich dasselbe, was die Lösungen für den flüssigen. Lösungen und Legirungen bilden den Uebergang von den mechanischen Gemengen zu den wahren chemischen Verbindungen. In beiden Fällen besitzen die Bestandtheile nur eine geringe Affinität zu einander und vereinigen sich daher in fast allen Verhältnissen zu den sog. unbestimmten Verbindungen (vergl. über Lösungen). Wie jedoch aus den Lösungen sehr häufig bestimmte Verbindungen des Gelöstgewesenen mit dem Lösungsmittel auskrystallisiren (so z. B. $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ u. s. w.), so scheiden sich auch sehr oft aus dem Schmelzflusse einer Legirung Krystalle aus, die Verbindungen nach atomistischen Verhältnissen darstellen. So bilden Antimon und Zinn eine krystallinische Verbindung von der Zu-

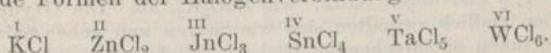
sammensetzung Sb_2Sn_3 . Dieser zweifache Charakter der Legirungen äussert sich auch in ihren Eigenschaften. In vielen Beziehungen ist ihr Verhalten das Mittel von dem der Metalle, woraus sie bestehen. Man hat es dadurch in der Gewalt, durch Vereinigung geeigneter Metalle Legirungen mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten; hierauf beruht die technische Anwendung der Legirungen. So kann man dem Gold und Silber, die in reinem Zustande sehr weich sind, dadurch eine grössere Härte geben, dass man sie mit Kupfer legirt; und das Kupfer kann wiederum durch Zusatz von Zink härter gemacht werden. In anderen Eigenschaften der Legirungen äussert sich dagegen schon der Charakter einer chemischen Verbindung. So ist ihre Schmelztemperatur gewöhnlich nicht die mittlere der sie bildenden Metalle, sondern sie liegt meist niedriger. Eine Legirung von 8 Theilen Blei, 15 Theilen Wismuth, 4 Theilen Zinn und 3 Theilen Cadmium schmilzt schon bei 65° , obgleich jedes dieser Metalle einzeln höher als 200° schmilzt. Kalium (Schmelzp. 62°) und Natrium (Schmelzp. 96°) vereinigen sich zu einer Legirung, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig wie Quecksilber ist.

Quecksilber vermag fast alle Metalle aufzulösen und mit ihnen Legirungen zu bilden, die meist krystallisationsfähig sind; sie werden *Amalgame* genannt. Mit Wasserstoff, der in chemischer Beziehung durchaus den Charakter eines Metalls besitzt, können sich nach neueren Untersuchungen sehr viele Metalle vereinigen; jedoch nur Palladium, Kalium und Natrium geben mit ihm Verbindungen (Pd_4H_2 , K_4H_2 , Na_4H_2), die sich wie Legirungen verhalten, während die anderen Metalle pulverförmige Verbindungen bilden. Dass das Antimon mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung giebt (SbH_3), darin zeigt es sich als Metalloïd. Die Fähigkeit einzelner Metalle der Platin- und Eisengruppe, Wasserstoff in der Rothglut durchzulassen, beruht wahrscheinlich auch auf einer chemischen Anziehung. Der Wasserstoff wird zuerst auf der einen Seite aufgenommen und dann auf der anderen abgedunstet.

Halogenverbindungen. Die Metalle vereinigen sich direct mit den Halogenen zu Verbindungen, die durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt werden und meist sehr beständig sind; dagegen werden die Halogenverbindungen der Metalloïde (mit Ausnahme der des Kohlenstoffs) durch Wasser leicht zerlegt. Andererseits entstehen diese Verbindungen durch Einwirkung der Haloïdwasserstoffsäuren auf die freien Metalle und deren

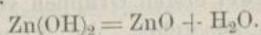
Oxyde, Hydroxyde und Carbonate, wodurch sie deutlich als Salze dieser Säuren gekennzeichnet sind. Ein drittes, dem ersten im Wesentlichen entsprechendes Verfahren zur Darstellung der Chloride und Bromide beruht auf der gleichzeitigen Einwirkung von Kohle und Chlor oder Brom auf die Oxyde (vgl. Chloraluminium und Chlorsilicium).

Entsprechend der verschiedenen Werthigkeit der Metalle giebt es folgende Formen der Halogenverbindungen:

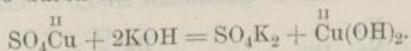


Oxyde und Hydroxyde. Die Affinität der Metalle zum Sauerstoff ist sehr verschieden. Einige Metalle oxydiren sich in feuchter Luft und zersetzen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es sind das die sog. Alkali- und Erdalkali-Metalle (der Gruppe des Kaliums und des Calciums). Ihre Oxyde lösen sich leicht in Wasser und bilden stark basische Hydroxyde oder Hydrate (KOH , Ca(OH)_2), die durch Glühen nicht oder nur schwer zersetzt werden.

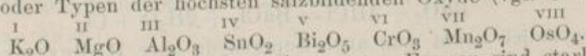
Andere Metalle (die sogenannten Schwermetalle) oxydiren sich und zersetzen Wasser nur bei höherer Temperatur; ihre Oxyde sind in Wasser unlöslich und geben damit meist keine Hydrate, da diese umgekehrt beim Erhitzen leicht in die Oxyde (Anhydride) und Wasser zerfallen:



Sie sind weniger basischer Natur; ihre löslichen Salze zeigen deshalb meist saure Reaction. Einige Metalle endlich, wie Gold und Platin (die Edelmetalle), vermögen sich nicht direct mit Sauerstoff zu vereinigen. Ihre auf anderem Wege erhaltenen Oxyde zersetzen sich beim Erhitzen leicht in Metall und Sauerstoff. Eine allgemeine Methode zur Darstellung der unlöslichen Oxyde und Hydroxyde der Schwermetalle beruht auf der Fällung der Lösungen ihrer Salze durch alkalische Basen:

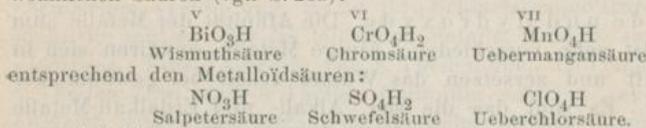


Die verschiedene Werthigkeit der Metalle äussert sich am deutlichsten in ihren salzbildenden Sauerstoffverbindungen. Entsprechend den 8 Gruppen des periodischen Systems der Elemente haben wir folgende acht Formen oder Typen der höchsten salzbildenden Oxyde (vgl. S. 284):

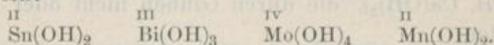


Die Oxyde und Hydroxyde der beiden ersten Formen sind starke Basen

und geben Salze nur mit Säuren. In den Oxyden und Hydroxyden der beiden folgenden Formen zeigt sich neben dem vorherrschend basischen Charakter der einer Säure. Sie lösen sich daher in den Alkalien und vermögen mit den Basen salzartige Verbindungen zu bilden, worin der Wasserstoff durch Metalle vertreten ist, z. B. $\text{Al}(\text{ONa})_3$. Diese höheren (normalen) Hydrate sind wenig beständig, verlieren Wasser und gehen in Metahydrate über, die den sauren Charakter beibehalten. So leitet sich vom Hydrat $\text{Al}(\text{OH})_3$ das Metahydrat AlO.OH ab, das salzartige Verbindungen bildet, z. B. AlO.OK ; vom Hydrate $\text{Sn}(\text{OH})_4$ stammen die Zinnsäure $\text{SnO}(\text{OH})_2$ und deren Salze, wie SnO_3K_2 , ab. Die Oxyde der drei letzten Typen endlich verhalten sich wie Säuren und geben Salze nur mit Basen. Die ihnen entsprechenden höchsten Hydroxyde sind nicht beständig; indem sie 1, 2 und 3 Moleküle Wasser abgeben, bilden sie die gewöhnlichen Säuren (vgl. S. 285):

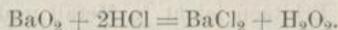


Aehnlich den Metalloïden bilden die Metalle der 4 letzten Reihen auch Oxyde und Hydrate (vergl. S. 285), worin sie eine niedrigere Werthigkeit äussern:

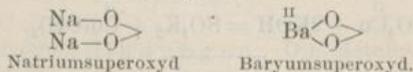


Diese niederen Oxydationsformen besitzen schon einen basischen Charakter, und zwar einen um so stärkeren, je weiter sie von der Grenzform entfernt sind. Sie gleichen in ihrem Verhalten durchaus den entsprechenden Verbindungsformen der Metalle der drei ersten Gruppen.

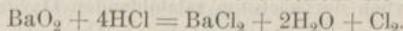
Die Metalle der zwei ersten Gruppen vermögen noch höhere Sauerstoffverbindungen zu geben, die Superoxyde genannt werden, z. B. Na_2O_2 , BaO_2 . Diese können keine ihnen entsprechenden Salze bilden und verlieren leicht ein Atom Sauerstoff. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren bildet sich aus ihnen Wasserstoffsuperoxyd:



Nach dieser Reaction ist es sehr wahrscheinlich, dass auch in diesen Superoxyden, ähnlich wie im Wasserstoffsuperoxyd, die Sauerstoffatome untereinander gebunden sind:



Bei der Einwirkung conc. starker Säuren geben die Superoxyde, unter Entwicklung von Sauerstoff, Salze der niedrigeren Oxyde; beim Erhitzen mit Salzsäure entwickeln sie Chlor:

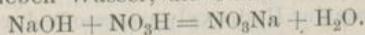


Gewöhnlich nennt man auch Superoxyde oder Hyperoxyde alle höheren Oxyde, die mit Salzsäure Chlor entwickeln, wie Bleihydroxyd —

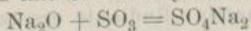
PbO_2 und Manganhyperoxyd — MnO_2 . Indessen besitzen diese Verbindungen nicht die Structur der wahren Superoxyde. Das Bleidioxyd PbO_2 ist dem Zinndioxyd SnO_2 durchaus analog und vermag sich mit Basen zu verbinden; wie aus dem Zinndioxyd, so entsteht auch aus ihm ein Tetrachlorid $PbCl_4$, das sich aber leicht in Dichlorid $PbCl_2$ und Chlor spaltet. Man muss daher in ihm eine directe Bindung beider Sauerstoffatome mit dem 4-werthigen Blei annehmen. Ebenso ist im Manganhyperoxyd das Mangan wahrscheinlich vierwerthig. Die Verschiedenheit dieser Sauerstoffverbindungen von den wahren Hyperoxyden äussert sich auch darin, dass nur die Hyperoxyde, nicht aber die Dioxyde, Wasserstoffhyperoxyd zu bilden vermögen. Eine Erläuterung dieses Verhaltens ergibt sich aus den thermochemischen Beziehungen, indem nur die wahren Hyperoxyde bei der Einwirkung von Säuren so viel Wärme entwickeln, dass Wasserstoffhyperoxyd entstehen kann (s. S. 115). Zu den wahren Superoxyden gehört auch die Ueberschwefelsäure s. S. 212 u. 223.

Endlich vermögen noch einige einwerthige Metalle Oxyde mit 4 Atomen Metall zu bilden, z. B. K_4O , Ag_4O ; man nennt diese Verbindungen Quadrantoxyde oder Suboxyde.

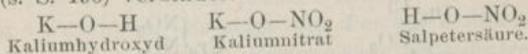
Salze. Durch Vereinigung der Basen mit den Säuren entstehen, stets neben Wasser, die Salze:



Dieselben bilden sich auch durch directe Vereinigung der basischen Oxyde mit Säureanhydriden:

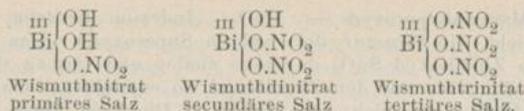


und durch Einwirkung der Metalle auf Säuren. Man betrachtet daher gewöhnlich die Salze als Säuren, worin Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist. Bei genauerer Erforschung des Baues der Sauerstoffsäuren und -salze findet man, dass darin ein zweiwerthiges Sauerstoffatom den Wasserstoff oder das Metall mit dem Säureradikale (s. S. 196) verbindet:

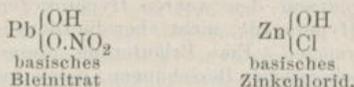


Man kann daher die Salze, je nachdem das zweckmässiger ist, sowohl als Säurederivate auffassen, oder auch von den basischen Hydroxyden ableiten, woraus sie bei Ersatz des Wasserstoffs durch Säureradikale entstehen.

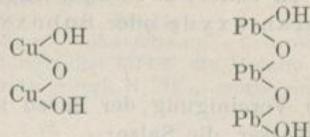
Wie wir gesehen haben, bilden die mehrbasischen Säuren, wenn in ihnen eines oder mehrere Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind, die primären oder secundären, tertiären u. s. w. Salze. Aehnlich leiten sich von den mehrwerthigen Metallen (oder den mehrsaurigen, polyhydrischen Basen) primäre, secundäre etc. Salze ab:



Solche Salze, worin nicht alle Hydroxylwasserstoffe des mehrsäurigen Hydroxydes durch Säurereste ersetzt sind, werden auch basische Salze genannt:

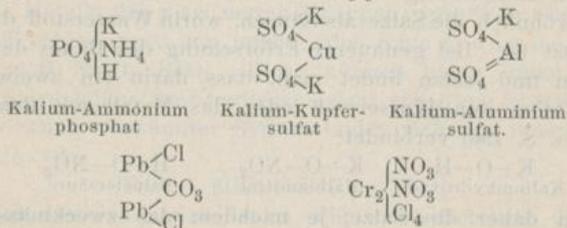


Ausser diesen basischen Salzen giebt es noch solche von einer anderen Form. Wir wissen, dass die mehrbasischen Säuren zu Poly- oder Anhydro-Säuren zusammentreten können; in gleicher Weise können auch die polyhydrischen Basen Polyhydrate bilden:

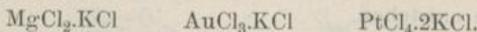


wovon sich, durch Ersatz der Hydroxylwasserstoffe durch Säurereste, basische Salze ableiten (vgl. Kupfer und Blei).

Wenn die Wasserstoffatome in den polyhydrischen Säuren und Basen durch verschiedenartige Radikale ersetzt sind, entstehen die sog. gemischten Salze oder Doppelsalze:



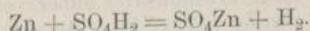
Die Haloïddoppelsalze betrachtet man gewöhnlich als Molekularverbindungen:



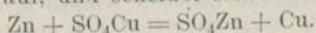
Wenn man aber die Fluoride des Bors und Silicium, $\text{BF}_3 \cdot \text{KFl}$ und $\text{SiFl}_4 \cdot 2\text{KFl}$, von besonderen, atomistisch gebauten Säuren BF_4H , SiFl_6H_2 ableitet (s. S. 184 und 276), so dürfte auch in den häufig sehr ähnlichen und isomorphen Metalldoppelchloriden eine besondere Bindung der Atome anzunehmen sein.

Einwirkung der Metalle auf Salze und Säuren.

Wir wissen, dass die Metalle bei der Einwirkung auf Säuren Salze zu bilden vermögen. Hierbei wird gewöhnlich der Wasserstoff durch das Metall direct ersetzt und in freiem Zustande ausgeschieden, falls er nicht im Entstehungszustande auf die Säure einwirkt:

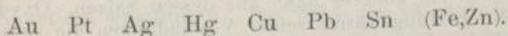


Ganz in derselben Weise verhalten sich Metalle zu Salzen. Bringt man z. B. in eine Lösung von Kupfersulfat Zink, so löst sich das Zink zu Zinksulfat auf, und scheidet sich metallisches Kupfer aus:

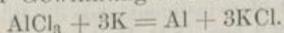


Hierin zeigt sich die völlige Analogie der Säuren mit den Salzen. Der Wasserstoff ist seiner chemischen Natur nach ein Metall. Man kann mithin die Säuren als Wasserstoffsalze betrachten. Die Aehnlichkeit der Salze und Säuren geht auch aus folgendem Umstand hervor. Alle löslichen Salze der Metalle, deren Hydroxyde nur schwache Basen sind, zeigen saure Reaction und färben blaues Lackmuspapier roth. Nur die Salze der stark basischen Metalle, wie Kalium und Calcium, zeigen eine neutrale Reaction oder eine basische — falls die Base stärker ist, als die Säure.

Die Verdrängung der Metalle aus ihren Salzen durch andere Metalle hielt man früher als ausschliesslich durch ihr elektrisches Verhalten bedingt. In der That verdrängen die mehr elektropositiven, basischeren Metalle die elektronegativen, weniger basischen. In folgender Reihe scheidet jedes Metall die ihm vorhergehenden aus:



Eisen und Zink fällen fast alle Schwermetalle aus deren Salzlösungen. Das am stärksten positive Kalium vermag alle anderen Metalle zu verdrängen. Es zeigt sich dies am deutlichsten bei der Einwirkung des Kaliums auf geschmolzene Haloidsalze — eine Reaction, die häufig zur Gewinnung der Metalle dient:



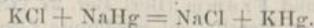
Der Wasserstoff steht seinem elektrischen Verhalten nach in der Nähe des Zinks; er müsste somit gleich diesem alle negativeren Metalle verdrängen. Wenn dies nicht geschieht, so ist die Ursache in der Flüchtigkeit des Wasserstoffs zu suchen; in der That wissen wir, dass Wasserstoff unter starkem Drucke Gold, Silber und einige andere Metalle aus ihren Salzlösungen auszuscheiden vermag.

Nach Mylius und Fromm [Berl. Ber. 27 (1894) I, 630] entstehen bei Einwirkung positiver Metalle auf verdünnte Lösungen von Salzen ne-

gativer Metalle Legirungen, da die Metalle die Fähigkeit besitzen, im Momente der Abscheidung schon bei gewöhnlicher Temperatur sich miteinander zu vereinigen. Diese Legirungen sind gewöhnlich porös, entweder schwarz und anscheinend amorph, oder krystallisirt. Von krystallisirten Verbindungen wurden derart erhalten Kupfercadmium Cu_2Cd , Goldcadmium AuCd_3 , Kupferzinn Cu_3Sn und Platinblei. Aus verdünnten Silber-salzlösungen wird durch Zink eine Silberzinklegirung abgeschieden, die durch conc. Silberlösung in weisses krystallisirtes Silber verwandelt wird, ebenso durch stärkere Säuren: $\text{Ag}_n\text{Zn} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_{(n+2)} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. In ähnlicher Weise werden die anderen Legirungen durch Säuren zersetzt, indem das negative Metall blosgelegt wird.

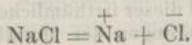
Früher wurde dem elektrischen Verhalten der Elemente eine grosse Bedeutung zugeschrieben; die Elemente wurden in eine elektrische Spannungsreihe eingeordnet, worin Sauerstoff das negativste und Kalium das positivste Glied bildete $-\text{O} \dots +\text{K}$. Man war der Ansicht, die chemische Verwandtschaft der Elemente beruhe auf ihrer elektrischen Verschiedenheit, und die chemische Vereinigung komme dadurch zu Stande, dass sich die entgegengesetzten Elektricitäten binden — elektrochemische Theorie von Berzelius. Wie wir jedoch jetzt wissen, kommt dem elektrischen Verhalten der Körper bei der Aeusserung ihrer chemischen Affinität nur eine secundäre Bedeutung zu. Obgleich im Allgemeinen die Affinität der elektrischen Differenz entspricht, so findet doch dies durchaus nicht immer statt. So verdrängt das stark negative Chlor das Brom und Jod aus ihren Wasserstoff- und meisten Metallverbindungen; dagegen wird Chlor sowohl wie auch Brom durch Jod aus den Sauerstoffsäuren (wie ClO_3H und ClO_4H) verdrängt (vgl. S. 203). Ebenso verdrängt Blei das Zinn aus Zinnchlorid SnCl_4 , während aus einer Lösung von Bleioxyd in den Alkalien Blei durch Zinn ausgeschieden wird.

Zur Beurtheilung des gegenseitigen Verhaltens der Metalle ist die Kenntniss der thermochemischen Beziehungen nicht ohne Wichtigkeit. In vielen Fällen lässt sich bei Kenntniss der thermochemischen Daten vorsehen, ob eine Umsetzung eintreten wird oder nicht. Gewöhnlich verdrängt ein Metall ein anderes dann aus dessen Salzen, Oxyden und Sulfiden, wenn die Bildungswärme seiner Verbindungen die grössere ist. Bei den meisten dieser Umsetzungen hat demnach der Berthelot'sche Satz der grössten Wärmeentwicklung Gültigkeit. So verdrängt Kupfer das Silber aus dessen schwefelsaurem Salze; die Bildungswärme des Kupfersulfates ist in der That um 33,5 Cal. grösser als die des Silbersulfats. Doch treffen wir auch hier auf Thatsachen, die mit jenem Satze in Widerstreit stehen. Schwefelsäure löst die meisten Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf, womit übereinstimmt, dass die Bildungswärme der Schwefelsäure: $(\text{S}, \text{O}_4, \text{H}_2) = 192,9$ bez. $(\text{S}, \text{O}_4, \text{H}_2, \text{Aq.}) = 210,7$ geringer ist als die der meisten Sulfate. Obgleich nun auch das schwefelsaure Blei eine grössere Bildungswärme besitzt als die Schwefelsäure $(\text{Pb}, \text{S}, \text{O}_4 = 213,5)$, wird Blei durch verdünnte Schwefelsäure doch nicht gelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird allerdings Blei gelöst, aber auch Kupfer und Silber, deren Sulfate eine geringere Bildungswärme wie Schwefelsäure haben $(\text{Cu}, \text{S}, \text{O}_4) = 182,5$; $(\text{Ag}_2, \text{J}, \text{O}_4) = 167,3$. — Bemerkenswerth ist auch, dass Kalium fast alle anderen Metalle verdrängt, aber seinerseits durch Natriumamalgam unter Bildung von Kaliumamalgam aus seinen Verbindungen abgeschieden wird:

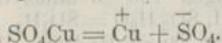


Elektrolyse der Salze.

Unterwirft man ein Salz im geschmolzenen oder gelösten Zustande der Einwirkung eines elektrischen Stromes, so wird es stets derart zersetzt, dass am negativen Pol das Metall, am positiven aber die mit dem Metall verbundene Säuregruppe oder das Halogen ausgeschieden wird:



Aehnlich verhalten sich auch die Sauerstoffsalze: am negativen Pol wird das Metall, am positiven der Säurerest ausgeschieden:

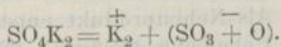


Da jedoch die Säurereste nicht in freiem Zustande bestehen können, so findet eine secundäre Reaction statt. Die Säurereste zerfallen gewöhnlich, namentlich wenn die Elektrolyse in wässriger Lösung geschieht, in Sauerstoff und Säureanhydrid, das mit dem Wasser der Lösung aufs Neue die Säure bildet:



Demnach werden bei der Elektrolyse solcher Salze Metall und Sauerstoff ausgeschieden, jenes am negativen, dieser am positiven Pol (über Benennungen vgl. S. 101, Anm.). Dass in der That die Zersetzung in der dargelegten Weise vor sich geht, wird durch das Auftreten von freier Säure am positiven Pole bestätigt.

In ähnlicher Weise werden alle neutralen Salze zersetzt. Wenn aber das im Salze enthaltene Metall im freien Zustande auf Wasser einwirkt, so wird offenbar auch am negativen Pol eine secundäre Reaction stattfinden. So wird die eigentliche elektrolytische Zersetzung des Kaliumsulfats nach folgender Gleichung verlaufen:



Das ausgeschiedene Kalium zersetzt dann Wasser unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Entwicklung von Wasserstoff ($2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2$). Demnach treten als Endprodukte der Elektrolyse am negativen Pol Wasserstoff und Kaliumhydroxyd — am positiven Pol aber Sauerstoff und Schwefelsäure auf. Hat man die der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit mit Veilchensyrup gefärbt, so wird die Flüssigkeit am positiven Pol durch die Säure roth, am negativen Pol durch die Base grün gefärbt. Dass in der That die elektrolytische Zersetzung des Kaliumsulfates und ähnlicher Salze in der angegebenen Weise vor sich geht, lässt sich durch den Versuch nachweisen, indem man als negative Elektrode Quecksilber

anwendet; alsdann bildet das ausgeschiedene Kalium mit dem Quecksilber ein Amalgam, das auf Wasser nur allmählich einwirkt.

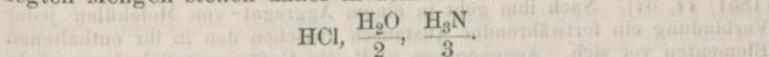
Früher war man der Ansicht, die Alkalisalze würden bei der Elektrolyse direct in Metalloxyd und Säureanhydrid zersetzt, die dann mit Wasser die Hydrate (KOH und SO_4H_2) bildeten; das Auftreten von Wasserstoff und Sauerstoff schrieb man der gleichzeitigen elektrolytischen Zersetzung von Wasser zu (eine Annahme, die durch das Verhalten der anderen Salze widerlegt wird). Auf Grund dieser irrthümlichen Annahme betrachtete man alle Salze als binäre Verbindungen der Metalloxyde (Basen) mit Säureanhydriden (Säuren), z. B. $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 = \text{SO}_4\text{K}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{NO}_3\text{K}$ — dualistische Theorie von Berzelius. Auch die Basen und Säuren hielt man für binäre Verbindungen von Metalloxyd oder Säureanhydrid mit Wasser: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH}$, $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2$. Die Säureanhydride nannte man Säuren und die wahren Säuren Hydrate. Hieraus erklären sich auch die jetzt noch häufig gebrauchten Bezeichnungen der Salze, wie: schwefelsaures Kali (= Kaliumoxyd) für Kaliumsulfat, salpetersaures Kali für Kaliumnitrat etc.

In ähnlicher Weise wie die Salze, werden auch andere Verbindungen zersetzt. So zerfällt geschmolzenes Aetzkali KOH in K und OH ; das Kalium scheidet sich am negativen Pole metallisch aus (und wirkt allmählich auf das Aetzkali unter Wasserstoffentwicklung ein), während am positiven Pol Wasser und Sauerstoff auftreten — entstanden durch Zersetzung des Hydroxyls oder des zunächst gebildeten Wasserstoffhyperoxydes: $(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

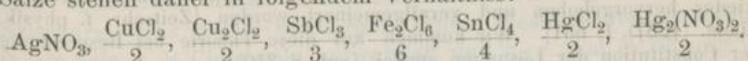
Eine analoge Zersetzung wie die Salze erleiden auch die Säuren, die ja als Wasserstoffsalze aufgefasst werden können. So zerfällt Salzsäure in Wasserstoff und Chlor. Die Schwefelsäure SO_4H_2 wird in wässriger Lösung in die Ionen 2H und SO_4 oder H und SO_4H gespalten. Das Anion SO_4 (oder SO_4H) setzt sich mit dem Wasser sogleich in Schwefelsäure und Sauerstoff um: $\text{SO}_4 + \text{OH}_2 = \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{O}$. Die Endprodukte der Zersetzung sind daher Wasserstoff und Sauerstoff. Als Nebenprodukt entsteht unter Umständen in erheblicher Menge Ueberschwefelsäure: $2\text{SO}_4\text{H} = \text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$ [vergl. S. 211 und Richarz, Berl. Ber. 21 (1888) 1673].

Berücksichtigt man die Mengenverhältnisse, die aus verschiedenen Verbindungen durch den nämlichen elektrischen Strom ausgeschieden werden, so findet man, dass stets in gleich langen Zeiten gleich viel Valenzen gelöst, d. h. äquivalente Mengen im Sinne der Valenzlehre (vgl. S. 187) ausgeschieden werden. (Faraday's Gesetz von der bestimmten elektrolytischen Wirkung.) So werden bei der gleichzeitigen Zersetzung von Salzsäure, Wasser und Ammoniak (Seite 83, 101, 108 und 145) gleich grosse Volume Wasserstoff (= 1 Th.) entwickelt, während am positiven Pol 1 Vol. Chlor (= 35,37 Th.) $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff (= 7,98 Th.)

und $\frac{1}{3}$ Vol. Stickstoff (= 4,67 Th.) auftreten. Die elektrolytisch zerlegten Mengen stehen daher in dem Verhältniss



Ebenso wird aus allen Metallchloriden (und anderen Salzen) die nämliche Menge Chlor ausgeschieden (da die Chloratome in allen gleichwerthig sind), während die Menge der gefällten Metalle ihrem chemischen Wirkungswerthe, ihrem Aequivalentgewichte entspricht. Die elektrolytisch zerlegten Mengen der verschiedenen Salze stehen daher in folgendem Verhältniss:



Demnach werden auf 35,37 Th. Chlor aus dem Kupferchlorid (CuCl_2) 31,6 Theile, aus dem Kupferchlorür (CuCl) aber 63,2 Th. Kupfer, ferner aus Quecksilberchlorid (HgCl_2) 99,9 Theile, aus Mercuronitrat (HgNO_3) aber 199,8 Th. Quecksilber abgeschieden u. s. w. Die in den verschiedenen Verbindungsstufen einander aequivalenten Mengen der Metalle sind verschieden und entsprechen ihrem chemischen Bindungswerthe; in gleichen Zeiten werden gleichviel Valenzen gelöst.

Nach dem Gesetze von Faraday wird durch dieselbe Elektrizitätsmenge, wenn sie durch irgend einen Elektrolyten fliesst, dieselbe Menge von Valenzwerthen an beiden Polen entweder frei gemacht oder in neue Verbindungen übergeführt (v. Helmholtz). Die Zersetzung von Chlorwasserstoff vollzieht sich demnach unter Anwendung derselben Elektrizitätsmenge, wie die der aequivalenten Mengen von Bromwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. w. Andererseits wissen wir aber, dass zur Spaltung der nämlichen Mengen dieser Verbindungen sehr verschieden grosse Mengen von Wärme nöthig sind. Demzufolge könnten wir erwarten, dass auch deren elektrolytische Zerlegung einen wechselnden Aufwand an Elektrizität verlangen würde; am leichtesten sollten sich die sog. endothermischen Verbindungen, am schwersten solche mit sehr grosser Bildungs- bez. Zersetzungswärme spalten lassen. Auch sollte, so lange die im Leiter wirksame elektrische Kraft der Affinität an Stärke nicht gleichkommt, gar keine Zersetzung stattfinden, dagegen sollten, wenn die Kraft bis zu dieser Stärke angewachsen ist, sehr viele Moleküle mit einem Male zersetzt werden. Dies widerspricht aber der Erfahrung vollkommen. Schon die geringste Kraft bewirkt einen durch abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen geleiteten Strom, was sich nach R. Clausius folgendermassen erklärt [Poggendorff's Annal. (1857) 101, 338; die mechanische Wärmetheorie (1879) Bd. II, 164]. Der Strom verursacht nicht die Zersetzung des Elektrolyten in seine Bestandtheile. In Folge der Wärmebewegungen seiner Moleküle befindet sich der Elektrolyt schon im Zustande theilweiser Dissociation, und durch den Strom werden die bereits freien Jonten nur räumlich von einander getrennt. Eine ähnliche An-

schaung hatte bereits Williamson in einer ungemein wichtigen Abhandlung über die Theorie der Aetherbildung ausgesprochen [Ann. Chem. Pharm. (1851) 77, 37]. Nach ihm geht in einem Aggregat von Molekülen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich. Angenommen z. B. ein Gefäss mit Salzsäure würde durch eine grosse Anzahl von Molekülen von der Zusammensetzung HCl ausgefüllt, so bleibt nach Williamson jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor, womit es zuerst verbunden war, sondern es findet ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen statt. In neuester Zeit ist die Theorie der elektrolytischen Dissociation, wonach in verdünnten Lösungen die Elektrolyte bereits in ihre Ionen gespalten sind, von Arrhenius wieder hervorgehoben und verallgemeinert worden [Zeitschr. f. physik. Chem. (1887), I, 631]. Wir kommen auf diese Theorie bei Besprechung der Constitution der Lösungen zurück (vgl. S. 310).

Eine andere Frage betrifft die Beziehung der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes zu dem in ihm stattfindenden chemischen Umsatze. Die Quelle dieser Kraft kann, wenn man von der elektrischen Contacttheorie absieht, auf Grund des Principes der Erhaltung der Kraft nur in dem chemischen Energieverlust (der Wärmeentwicklung) gefunden werden, der dem chemischen Umsatz in dem galvanischen Elemente entspricht. Man nahm früher mit v. Helmholtz und W. Thomson, zufolge der experimentellen Versuche von Joule und Anderen an, dass die durch ein galvanisches Element entwickelte elektromotorische Energie proportional oder (wenn keine Nebenwirkungen stattfinden) äquivalent sei der Wärmetönung der sie erzeugenden chemischen Reaction. So beruht die Wirkung eines Daniell'schen Elementes (Combination von Zink in verdünnter Schwefelsäure oder Zinksulfatlösung mit Kupfer in Kupfersulfatlösung) auf der Ersetzung von Kupfer im Kupfersulfat durch Zink, eine Reaction, die 59,1 C. entwickelt. Ferner die Wirkung des Bunsen'schen Elementes (Zink und Kohle in einer Lösung von Kaliumchromat und Schwefelsäure) auf der Bildung von Zinksulfat und Chromsulfat, wodurch 99,8 C. frei werden. In allen solchen constanten Elementen ist, nach den Bestimmungen von J. Thomsen und Anderen, die elektromotorische Kraft gleich oder proportional der durch die chemische Reaction entwickelten Energie. Nach einer neueren Theorie von v. Helmholtz aber und nach experimentellen Bestimmungen von F. Braun kann die chemische Energie nicht völlig, sondern nur theilweise in elektrische Energie umgewandelt werden, ähnlich wie Wärme nicht völlig in mechanische Arbeit umgesetzt wird. Nach v. Helmholtz geht nur dann die ganze chemische Energie in elektrische Energie über, wenn die elektromotorische Kraft eines Elementes von der Temperatur unabhängig ist. Nimmt die elektromotorische Kraft mit der Temperatur zu, so wird ausser der chemischen Energie noch Wärme verbraucht, welche dem Elemente entzogen wird. In diesem Fall ist die elektrische Kraft etwas grösser als die Wärmetönung des chemischen Umsatzes. Diese Sätze sind durch experimentelle Bestimmungen von Czapski und von Jahn bestätigt worden.

Die Lösungen.

Die meisten Flüssigkeiten besitzen die Fähigkeit, Gase, andere Flüssigkeiten, feste Körper derart in sich aufzunehmen, dass eine

neue, physikalisch und chemisch homogene Flüssigkeit, eine Lösung entsteht. Hierbei findet irgend welche tiefer greifende chemische Umsetzung zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel nicht statt; andernfalls kann man den Vorgang nicht als eine Lösung in unserem Sinne bezeichnen. So z. B. wenn Kohlensäure in Kalilauge geleitet und davon absorbiert wird, wobei sich Kohlensäure und Kaliumoxydhydrat sofort zu kohlensaurem Kalium vereinigen, und eine Lösung nicht von Kohlensäure, sondern von kohlensaurem Kalium entsteht. Wir können auch streng genommen nicht sagen, ein Metall, z. B. Zink, löse sich in einer Säure, z. B. Salzsäure. Das Metall wird zuerst unter Wasserstoffentwicklung in ein Salz, z. B. Chlorzink, verwandelt und dies geht in Lösung. — Die Gase besitzen die Fähigkeit, sich untereinander unbeschränkt zu mischen; dagegen ist das Lösungsvermögen von Flüssigkeiten für Gase, andere Flüssigkeiten oder feste Stoffe meistens beschränkt und ausserdem von Druck und Temperatur abhängig. Da für uns hier nur die wässrigen Lösungen von besonderer Wichtigkeit sind, so soll auch nur auf diese vorwiegend Rücksicht genommen werden. Die Absorption von Gasen durch Wasser erfolgt nach dem bereits erwähnten Henry'schen Gesetze (1803), das nach Dalton (1807) auch für Gasgemische gültig ist: d. h. proportional dem Drucke, worunter das Gas steht (vergl. S. 259). Durch Erhöhung der Temperatur oder Erniedrigung des Druckes, durch Einleiten eines anderen Gases in die Lösung kann aus ihr das gelöste Gas ausgetrieben werden; so z. B. die Kohlensäure, indem man Luft durch die Lösung leitet, die Lösung mit Luft schüttelt. Einige Gaslösungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur destilliren; vergl. bei Salzsäure, Seite 62, Bromwasserstoffsäure, Seite 66. — Viele Metallsalze nehmen beim Auflösen Wasser auf und scheiden sich damit verbunden beim Verdunsten der Lösung wieder ab — Krystallwasser. Dies lässt sich sehr oft an der Veränderung der Farbe erkennen. Das wasserfreie schwefelsaure Kupfer CuSO_4 ist weiss, seine wässrige Lösung blau; beim Verdunsten scheidet sich aus ihr wasserhaltiges Sulfat $\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$ in blauen Krystallen ab. An der Luft verliert es schon bei gewöhnlicher Temperatur dieses Wasser zum Theil, es verwittert; oberhalb 200° verwandelt es sich in das wasserfreie Salz. Wir können daraus schliessen, dass auch in der Lösung ein solches Hydrat enthalten sei. In einigen Fällen verbindet sich das Metallsalz, je nach den physikalischen Bedingungen, worunter die Lösung oder die Krystallisation erfolgt, mit wechselnden Mengen von Wasser; auch dies ist manchmal an

der Farbe erkennbar. Die Verbindungen des Kobaltchlorürs CoCl_2 mit 1 und 2 Mol. Krystallwasser sehen ebenso wie die Lösungen, woraus sie krystallisiren, blau aus; dagegen wird die rothe Verbindung mit 6 Mol. Wasser, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ auch aus rothen Lösungen erhalten. — Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit der Salze mit wachsender Temperatur zu und ist für jede Temperatur ganz bestimmt (gesättigte Lösung). So löst sich 1 Th. Kaliumnitrat bei 15° in 4 Th. Wasser, bei Siedehitze dagegen schon in 0,3—0,4 Th. Beim Abkühlen einer solchen heiss gesättigten Lösung scheidet sich daher Salz ab; es krystallisirt aus der Lösung. Eine bemerkenswerthe Ausnahme hiervon macht das Chlornatrium, das sich in heissem Wasser nur unbedeutend mehr wie in kaltem löst: 100 Th. Wasser nehmen davon bei gewöhnlicher Temperatur 36, in der Siedehitze 39 Th. auf. Bei anderen Salzen nimmt die Löslichkeit bis zu einer bestimmten Temperatur zu, und dann wieder ab. So beim Natriumsulfat Na_2SO_4 ; 100 Th. Wasser lösen davon bei 0° 5 Th., bei 33° am meisten, nämlich 50,6 Th., bei 60° nur noch 45, bei 100° ungefähr 42 Th. (vergl. bei Glaubersalz). — Das Lösen eines Salzes in Wasser erfolgt gewöhnlich unter Wärmeabsorption, weil zur Zerlegung der grösseren Molekulargruppen des festen Zustandes Arbeit geleistet werden muss. Bei Auflösung eines Salzes dagegen, das, wie wasserfreies Kupfersulfat oder Chlورcalcium CaCl_2 , noch Wasser zu binden, d. h. ein Hydrat zu bilden vermag, entwickelt sich Wärme; die Wärmemenge, die bei der Hydratbildung frei wird, überwiegt alsdann die zum Lösen verbrauchte. Demgemäss löst sich das fertige krystallwasserhaltige Chlorcalcium, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, unter starker Abkühlung in Wasser auf.

Den Lösungsvorgang betrachten manche Chemiker als einen chemischen, der durch eine chemische Anziehung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem hervorgerufen wird und zu sehr lockeren, sog. unbestimmten chemischen Verbindungen führt (Berthollet, Mendelejeff, Berthelot); Andere führen ihn auf rein physikalische Ursachen zurück, wie Dossios, der ihn als eine Art von Diffusion betrachtet, die sich in jeder Hinsicht mit der Verdampfung vergleichen lässt. Keine der beiden Ansichten ist jedoch im Stande, für sich allein eine genügende Erklärung des Lösungsvorganges zu geben [vergl. Zeitschrift f. anorg. Chem. 6 (1894) 392].

Theorie der verdünnten Lösungen. Während man demnach über die Kräfte, wodurch Lösung bewirkt wird, noch im Unklaren ist, hat sich seit 1885, besonders durch die bahnbrechenden Arbeiten van't Hoff's herausgestellt, dass in verdünnten Lösungen die Stoffe einen Zustand annehmen, der mit dem Gaszustande Aehnlichkeit hat. Zwischen verdünnten Lösungen und Gasen liegt eine tiefgehende Analogie, ja fast Identität vor, falls nur bei den Lösungen da, wo es sich bei Gasen um den gewöhnlichen Spannkraftsdruck handelt, vom sogenannten osmotischen Druck die Rede ist [Zeitschr. f. phys. Chem. I (1887) 487, 3 (1889) 198; Berl. Ber.

27 (1894) 6]. Der osmotische Druck ist der Druck, der an einer Grenzfläche entsteht, die eine Lösung vom Lösungsmittel trennt, wenn diese Grenzfläche durch eine Wand gebildet ist, die nur dem Lösungsmittel, nicht aber dem gelösten Stoffe den Durchgang gestattet. Man denke sich ein mit wässriger Zuckerlösung gefülltes Gefäß, das selbst in Wasser befindlich ist. Falls nun die vollkommen feste Wand des Gefäßes durchlässig für Wasser, undurchlässig jedoch für darin gelösten Zucker ist, wird die wasseranziehende Wirkung der Lösung den Eintritt von Wasser in das Gefäß veranlassen, der jedoch bald durch den Druck, den das eintretende Wasser zur Folge hat, seine Grenze erreicht. Unter diesen Umständen besteht Gleichgewicht, und auf die Gefäßwand wird der Druck ausgeübt, der als osmotischer Druck bezeichnet wird. Vergl. S. 270.

Für den osmotischen Druck haben sich folgende Beziehungen ergeben: 1) Der osmotische Druck ist proportional der Concentration, oder umgekehrt proportional dem Volum, worin eine bestimmte Menge enthalten ist.

2) Der Druck nimmt bei constantem Volum proportional der absoluten Temperatur zu.

3) Mengen gelöster Stoffe, die im Verhältnisse der Molekulargewichte stehen, üben, zu gleichem Volum gelöst, bei gleicher Temperatur gleichen Druck aus.

Diese drei Gesetze sind den Gasgesetzen völlig analog; das erste entspricht dem von Boyle und Mariotte; das zweite ist das von Dalton und Gay-Lussac und das dritte das von Avogadro (vergl. S. 81). Die beiden Gesetze von Boyle-Mariotte und Dalton-Gay-Lussac werden für Gase durch die Formel $PV = RT$ zum Ausdruck gebracht (s. S. 137). Will man in diesen Ausdruck auch das dritte, also Avogadro's Gesetz aufnehmen, so kann das, nach einem Vorschlag von Horstmann, überaus einfach dadurch stattfinden, indem immer Kilogrammoleküle des betreffenden Körpers, also 2 kg Wasserstoff, 44 kg Kohlensäure u. s. w. berücksichtigt werden. In diesem Falle erhält R für sämtliche Gase denselben Werth, denn bei gleicher Temperatur und gleichem Druck nehmen diese Mengen auch gleich grosse Volume ein. Wird nun das Volum in Cubikmetern, der Druck in Kilogrammen auf Quadratmeter angegeben, so ist, falls z. B. Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck zum Ausgang gewählt wird, $P = 10337$ (s. S. 132), $V = 2/0,089551$ (s. S. 44), $T = 273$, demnach $R = 845,65$. Der Gesamtausdruck der drei Gasgesetze wird also

$$PV = 846 T.$$

Wird in diese Gleichung für P immer der osmotische Druck eingesetzt, so bezieht sie sich auch auf sämtliche Lösungen. Gelöste Stoffe üben demnach in der Lösung denselben Druck als osmotischen aus, den sie bei gleicher Temperatur und im gleichen Volumen als Gase ausüben würden.

Auf die Begründung und Entwicklung dieser Theorie, der wir grosse und überraschende Aufschlüsse über ein vordem fast unbekanntes Grenzgebiet der Chemie und Physik verdanken, kann hier nicht eingegangen werden; die schon erwähnten Werke von Nernst, Lothar Meyer und Ostwald, denen noch „die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ des zuletzt Genannten beigezählt werden mögen, werden eine nähere Bekanntschaft damit vermitteln (s. S. 106). Als wichtigste practische Folgerung dieser Theorie ergibt sich das Folgende.

Wenn wir in einem bestimmten Volumen eines Lösungsmittels einmal n -Moleküle eines Körpers, dann n -Moleküle eines anderen Körpers auflösen, so werden in beiden Fällen gewisse Eigenschaften des ursprünglichen Lösungsmittels in gleicher Weise geändert. Der Gefrierpunkt fällt, der Siedepunkt steigt in beiden Fällen ganz gleichmässig; die Tension beider Lösungen ist dieselbe; sie besitzen gleichen osmotischen Druck, d. h. sie sind isotonisch (ἰσός , gleich; τόνος , Spannung). Hierdurch ist es möglich, indem man Lösungen einer Substanz von unbekanntem Molekulargewicht mit denen einer solchen von bekanntem Molekulargewicht vergleicht, das unbekannte Molekulargewicht zu bestimmen: 1) durch Isotonie (Pfeffer, de Vries), 2) durch Tensionsabnahme (Raoult), 3) durch die Erhöhung des Siedepunktes (Beckmann-Arrhenius), 4) durch die Erniedrigung des Gefrierpunktes (van't Hoff-Raoult-Eykman). Im organischen Theile dieses Lehrbuchs werden diese Methoden eingehend besprochen.

Abweichungen von der Theorie der Lösungen. Theorie der elektrolytischen Dissociation. Die soeben angeführten Gesetze gelten nur für sehr verdünnte Lösungen, ebenso wie die Gasgesetze in aller Strenge nur für solche Gase gelten, die weit von ihrem Verflüssigungspunkte entfernt sind. Aber auch bei sehr verdünnten Lösungen treten Abweichungen ein, sobald das Lösungsmittel Wasser und der gelöste Körper ein Elektrolyt ist, d. h. eine Verbindung, die den Strom unter Zerfall in ihre Ionen leitet (s. S. 101). Zu den Elektrolyten, den Leitern zweiter Klasse gehören aber die anorganischen Salze, denen sich die starken Säuren und starken Basen anschliessen. Die wässrigen Lösungen eines Elektrolyten verhalten sich so, als enthielten sie mehr Moleküle, als der Formel des Elektrolyten entspricht. Während die wässrigen Lösungen von Nicht-elektrolyten, wie Aether, Glycerin, Rohrzucker, Harnstoff und ähnlichen indifferenten organischen Verbindungen, wenn sie im Liter das Molekulargewicht in Grammen enthalten, bei $-1,8^{\circ}$ gefrieren, sinkt der Gefrierpunkt wässriger Lösungen von Chlornatrium, Jodkalium u. s. w., auch mit dem Gramm-Molekulargewicht ($58,37 = \text{NaCl}$ Chlornatrium) im Liter bis auf ungefähr $-3,6^{\circ}$, also um das Doppelte. Zur Erklärung dieser Abweichungen nimmt Svante Arrhenius an, die Elektrolyte seien in wässriger Lösung, wie schon Clausius vermuthete (s. S. 307) in ihre Ionen zerfallen, die in Bezug auf osmotischen Druck die Rolle von Molekülen spielen. [Zeitschrift f. phys. Chem. 1 (1887), 630; vergl. auch Planck, ebenda 576]. Nach dieser Theorie der elektrolytischen Dissociation, die unsere bisherigen Ansichten über die Constitution derartiger Lösungen von Grund aus umgestaltet und auf den ersten Blick als eine völlig fremdartige erscheint, sind in der verdünnten Lösung von Kochsalz nicht die Moleküle NaCl , sondern die mit starken elektrischen Kräften beladenen

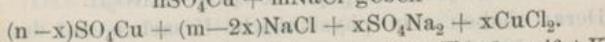
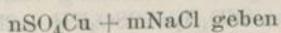
- freien Ionen $\overset{+}{\text{Na}}$ und $\overset{-}{\text{Cl}}$ enthalten; in einer solchen von schwefelsaurem Kalium die Ionen $\overset{-}{\text{SO}_4}$ und $\overset{+}{\text{K}}$, $\overset{+}{\text{K}}$, von Schwefelsäure selbst die Ionen $\overset{-}{\text{SO}_4}$ und 2H u. s. w. Die Reactionen, die wir mit verdünnten Lösungen vornehmen, sind nicht solche von Molekülen, sondern die der Ionen. Von Vielen wird diese Theorie schon als ganz sicher bewiesen, von Anderen noch als schwer vereinbar mit dem bis jetzt bekannten chemischen Verhalten der betreffenden Körper betrachtet. Zum näheren Studium dienen die auf Seite 311 angeführten Werke.

Ueber das Gefrieren von Lösungen sei noch besonders hervorgehoben, dass Erniedrigung des Gefrierpunktes der Concentration proportional ist. Eine Lösung von 1 Thl. Kochsalz in 100 Thl. Wasser gefriert erst bei $-0,6^{\circ}$, eine solche von 2:100 bei $-1,2^{\circ}$, von 4:100 bei $-2,4^{\circ}$, von 14:100 bei $-8,4^{\circ}$ d. i. $-0,6 \times 14^{\circ}$. Unterhalb der zuletzt genannten Temperatur gilt die Proportionalität nicht mehr für wasserfreies Chlornatrium, sondern für das Hydrat $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Bei anderen Salzen spielen die Hydrate schon bei höherer Temperatur diese Rolle; so bei $\text{NaJ} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ u. s. w. [Rüdorff u. de Coppet].

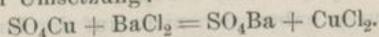
Umsetzungen der Salze.

Bringt man zwei Salze im gelösten oder geschmolzenen Zustande zusammen, so findet sehr häufig eine chemische Einwirkung statt. Die hierbei stattfindenden Erscheinungen versuchte Claude Louis Berthollet (Essai de statique chimique, 1803) zu erklären, indem er sie auf rein physikalische Ursachen zurückführte und jede chemische Affinität ausschloss.

Nach der Annahme von Berthollet bilden sich beim Auflösen zweier Salze stets vier Salze. Mischt man z. B. die Lösungen von Kupfersulfat und Chlornatrium, so befinden sich in der Lösung vier Salze: Kupfersulfat, Natriumsulfat, Kupferchlorid und Natriumchlorid:



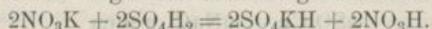
Dass in der That in der Lösung neben Kupfersulfat Kupferchlorid enthalten ist, ergibt sich daraus, dass die blaue Lösung von Kupfersulfat durch Hinzufügen von Chlornatrium die dem Kupferchlorid eigne grünliche Färbung annimmt. Andere Erscheinungen sind zunächst nicht wahrzunehmen. Nehmen wir aber an, dass eines der vier in der Lösung gebildeten Salze unlöslich oder flüchtig ist, so wird der Vorgang etwas anders verlaufen. Fügt man z. B. zu Kupfersulfat Chlorbaryum, so werden anfangs, wie im ersten Falle, vier Salze gebildet. Das entstandene Baryumsulfat scheidet sich aber in Folge seiner Unlöslichkeit aus, das Gleichgewicht der vier Salze in der Lösung wird daher gestört, und neue Mengen von Kupfersulfat und Baryumchlorid wirken auf einander ein bis zur vollständigen Umsetzung:



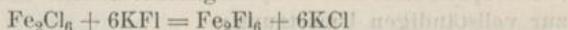
Der Verlauf der chemischen Umsetzung lässt sich daher aus der Unlöslichkeit des Baryumsulfats erklären. Fügt man zu der Lösung eines Silbersalzes Salzsäure oder lösliche Chlormetalle, so wird alles Silber als Chlorsilber gefällt, weil dieses unlöslich ist.

Nehmen wir ein anderes Beispiel. Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrat eine solche von Schwefelsäure, so tritt scheinbar

keine Veränderung ein. In dieser Lösung hat aber trotzdem, Berthollet's Ansichten entsprechend, ein chemischer Umsatz stattgefunden; es sind in ihr vier Verbindungen enthalten: Kaliumnitrat NO_3K , primäres Kaliumsulfat SO_4KH , Schwefelsäure und Salpetersäure. Dies ergibt sich aus thermochemischen Untersuchungen von Jul. Thomsen und aus Bestimmungen von W. Ostwald über Volum- und Dichteänderungen, die mit dem Umsatze verknüpft sind. Die beiden Säuren theilen sich in die Base; das Verhältniss, wonach dies geschieht, hängt von der Menge Kaliumnitrat und Schwefelsäure in der Volumeinheit ab, von äusseren Umständen, wie der Temperatur, aber auch von der Natur der aufeinander wirkenden Stoffe. Je mehr Schwefelsäure im Vergleich zur Salpetersäure vorhanden ist, desto mehr Sulfat wird sich bilden. Wir haben es hier mit der sog. chemischen Massenwirkung zu thun, deren Theorie von Guldberg und Waage entwickelt worden ist (s. S. 106). Wenn die mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Kaliumnitrats erhitzt oder eingedampft wird, so kommt ein neuer Umstand zur Wirkung: die Flüchtigkeit der Salpetersäure. Hierauf beruht es, dass beim Eindampfen die Umsetzung vollständig im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Derart haben rein physikalische Ursachen auf den Verlauf einer chemischen Umsetzung grossen Einfluss. Wie stark indessen auch die chemischen Affinitäten hierbei ihre Wirkung äussern, zeigt sich deutlich bei den Umsetzungen gewisser Salze. Mischt man z. B. Eisenchlorid mit der äquivalenten Menge Kaliumfluorid — beide in wässriger Lösung — so sind in der Flüssigkeit nicht vier Salze, sondern nur zwei, Eisenfluorid und Chlorkalium enthalten. Man erkennt dies aus ihrer Farblosigkeit; auch daran, dass sie auf Jodide auch nach Zusatz von Säure nicht mehr Jod-abscheidend wirkt und ebensowenig auf Sulfoeyankalium, Salicylsäure und andere Stoffe, die auch Spuren von Eisenchlorid scharf anzeigen würden. Obgleich sich hier kein unlösliches Salz bildet, ist die Umsetzung doch vollständig nach der Gleichung



verlaufen; die Säuren haben sich nicht auf die Basen vertheilt.

Die Reaction vollzieht sich so scharf, dass sie zur quantitativen Bestimmung von Fluoriden benutzt werden kann, indem man mit einem Ueberschuss an Eisenchlorid arbeitet und das nicht in Fluorid verwandelte mit Jodkalium bestimmt, worauf Eisenfluorid nicht einwirkt (Knobloch).

1) Gruppe der Alkalimetalle.

Kalium	39,03	Lithium	7,0
Rubidium	85,2	Natrium	22,99
Caesium	132,7	(Ammonium).	

In den Alkalimetallen ist der metallisch-basische Charakter am entschiedensten ausgeprägt; sie stehen in schroffem Gegensatze zu den Elementen der Chlorgruppe — den wirksamsten unter den säurebildenden Metalloiden.

Die Alkalimetalle zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unter einander grosse Aehnlichkeit. Sie oxydiren sich leicht an der Luft und zersetzen das Wasser schon in der Kälte sehr heftig, unter Bildung stark basischer, in Wasser leicht löslicher Hydroxyde, welche Alkalien (Aetzkali, Aetznatron) genannt werden — daher der Name Alkalimetall (al kaljun, arab., Asche von See- und Strandpflanzen bez. der Auszug davon). Durch Glühen werden die Hydroxyde nicht zersetzt. Ihre chemische Wirksamkeit wächst mit steigendem Atomgewicht (oder richtiger Atomvolum): das Natrium wirkt stärker als das Lithium, das Kalium kräftiger als das Natrium, und das Rubidium stärker als Kalium. Das Caesium ist im freien Zustande noch kaum untersucht, aber seinen Verbindungen nach zu schliessen hat es einen noch basischeren Charakter als das Rubidium. Wir sahen, dass auch bei den Gruppen des Chlors, Sauerstoffs, Phosphors, Kohlenstoffs und der ihnen ähnlichen Elemente mit steigendem Atomgewicht der metalloide, negative Charakter abnimmt, und zugleich die Eigenschaften von Basen mehr und mehr hervortreten.

Zugleich mit den Atomgewichten steigen die specifischen Gewichte; da aber die Zunahme der ersten grösser ist als die der zweiten, so werden auch die Atomvolum (die Quotienten $\frac{A}{\text{spec. Gew.}}$, s. S. 289) immer grösser. Dem Anwachsen der Atomvolum entspricht die zunehmende Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit: das Rubidium destillirt schon unter der Rothglühhitze, während das Lithium sich nur schwierig verflüchtigt:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomgewicht	7,0	22,99	39,03	85,2	132,7
Specif. Gewicht	0,59	0,97	0,86	1,52	1,85
Atomvolum	11,9	23,7	45,4	56,1	71,7
Schmelztemperatur	180°	95,6°	62,5°	38,5°	25,5°
Siedetemperatur	—	742°	667°	—	—

Wenn mithin alle Alkalimetalle in ihrem chemischen Verhalten einander ähnlich sind, so finden wir noch engere Beziehungen zwischen dem Kalium, Rubidium und Caesium einerseits und dem Lithium und Natrium andererseits, wie das ihrer Stellung im periodischen System der Elemente entspricht (v. S. 280). Es zeigt sich dies namentlich in den Salzen. Die ersten drei Metalle bilden schwerlösliche weinsaure Salze und Chloroplatinate (vgl. Platin). Ihre kohlen-sauren Salze zerfliessen an der Luft, während Natrium- und Lithiumcarbonat luftbeständig sind; das Lithiumcarbonat ist sogar ziemlich schwer in Wasser löslich. Aehnlich verhalten sich die Phosphate; das Lithiumphosphat ist sehr schwer löslich. Es muss bemerkt werden, dass die normalen Carbonate und Phosphate aller andern Metalle in Wasser unlöslich sind. Im Lithium, welches das niedrigste Atomgewicht besitzt, ist der alkalische Charakter noch nicht völlig ausgeprägt; es nähert sich in manchen Beziehungen den Elementen der zweiten Gruppe, besonders dem Magnesium, ebenso wie Beryllium sich dem Aluminium anschliesst. Die Glieder der zwei kleinen Perioden (Lithium und Natrium) weisen die allgemeinen Eigenschaften der Gruppe auf, während Kalium, Rubidium und Caesium, die den grossen Perioden angehören, fast völlig homolog sind.

Den Affinitätsverhältnissen der Alkalimetalle entsprechen ihre thermochemischen Beziehungen. Mit Erhöhung der Atomgewichte nimmt die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Chloride und Hydroxyde zu, bei der der Oxyde jedoch ab:

(Li,Cl) = 93,8	(Li,Cl,Aq) = 102,2	(Li,O,H,Aq) = 117,4
(Na,Cl) = 97,7	(Na,Cl,Aq) = 96,5	(Na,O,H,Aq) = 111,8
(K,Cl) = 105,6	(K,Cl,Aq) = 101,1	(K,O,H,Aq) = 116,4
(Na ₂ O) = 100,2	(Na ₂ O,Aq) = 155,2	(Na,O,H) = 102,0
(K ₂ O) = 97,1	(K ₂ O,Aq) = 164,5	(K,O,H) = 103,9
(Rb ₂ O) = 94,9	(Rb ₂ O,Aq) = 164,8.	

Das abweichende Verhalten der Lithiumverbindungen, die meist eine grössere Bildungswärme aufweisen als die Natriumverbindungen, entspricht dem oben erwähnten Gesamtcharakter des Lithiums. Hiergegen ist es sehr wahrscheinlich, dass bei den wahren Homologen des Kaliums, dem Rubidium und Caesium; eine stetige Zunahme der Wärmetönung stattfindet.

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich auf Grund des Satzes der grössten Wärmeentwicklung, dass Natrium und Lithium aus ihren geschmolzenen Chloriden u. a. durch Kalium verdrängt werden. In gleicher Weise wird auch die Mehrzahl der andern Metalle durch Kalium ausgeschieden, weil die Bildungswärme der Kaliumverbindungen meist viel grösser ist (vgl. S. 304). Ferner ergibt sich aus der Vergleichung mit der Bildungswärme des Wassers (H₂O = 68,36 Calorien) die leichte Zersetzbarkeit desselben durch die Alkalimetalle. Alle Metalle, die bei der Bildung ihrer

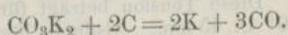
Oxyde Me_2O oder Hydroxyde MeOH mehr als 68,36 C. entwickeln, zersetzen Wasser, und zwar um so kraftvoller, je mehr der Unterschied der Wärmetönungen beträgt (s. S. 102). Die Unlöslichkeit der Oxyde hindert die Einwirkung, was indessen durch Zufügung neutraler Lösungsmittel beseitigt werden kann (siehe Aluminium). Alle Oxyde mit einer geringeren Bildungswärme werden durch Wasserstoff leicht reducirt (vergl. jedoch S. 101 u. 105).

1. Kalium.

$\text{K} = 39,03.$

Das Kalium findet sich in der Natur hauptsächlich in Silicaten, namentlich in Feldspath und Glimmer. Durch Verwitterung dieser in vielen Felsarten vorkommenden Silicate geht das Kalium in den Ackerboden über und wird von den Pflanzen aufgenommen; die Asche derselben besteht hauptsächlich aus verschiedenen Kaliumsalzen. Chlorkalium und Kaliumsulfat sind auch im Meerwasser enthalten; sie finden sich bei Stassfurt-Magdeburg (Stassfurter Kalisalzlager) und in Galizien (in Kalucz) in grossen Ablagerungen vor, die durch Verdunstung des Wassers abgetrennter Meeresbecken gebildet worden sind.

Das metallische Kalium wurde zuerst von Davy im Jahre 1807 durch Zerlegen von Kaliumhydroxyd mittelst eines starken galvanischen Stromes erhalten. Gegenwärtig gewinnt man das Metall durch Glühen eines sehr innigen Gemenges von Kaliumcarbonat und Kohle:



Ein solches Gemenge erhält man am besten durch Verkohlung organischer Kaliumsalze, wie Weinstein. Das Gemenge wird in eisernen Retorten zur Weissgluth erhitzt; die entweichenden Kaliumdämpfe verdichten sich in Vorlagen besonderer Bauart, die mit Steinöl gefüllt sind. Das Steinöl, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, dient als bestes Mittel zur Aufbewahrung des Kaliums, das sich an der Luft sofort oxydirt. Bei der Darstellung von Kalium bildet sich als Nebenproduct explosives Kohlenoxyd-Kalium (COK)_n; vergl. S. 264.

Das Kalium zeigt an frischen Schnittflächen silberweisse Farbe und hellen Metallglanz. Es krystallisirt in Octaedern und hat das specif. Gewicht 0,86. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich wie Wachs und lässt sich leicht schneiden. Es schmilzt bei 62°, siedet gegen 667° und verwandelt sich dabei in grünen Dampf. An der Luft wird es durch Oxydation sogleich matt; erhitzt verbrennt es mit violetter Flamme. Es zersetzt sehr lebhaft Wasser,

unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Entwicklung von Wasserstoff. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so schwimmt es auf der Oberfläche mit drehender Bewegung; durch die Reaction wird soviel Wärme entwickelt, dass der freiwerdende Wasserstoff und das Kalium sich entzünden. Zuletzt findet gewöhnlich eine kleine Explosion statt, wodurch Kaliumstückchen umhergeworfen werden: man muss daher den Versuch in einem hohen, mit einer Glasplatte bedeckten Becherglase ausführen. Mit den Halogenen vereinigt sich Kalium sehr lebhaft.

Leitet man Wasserstoff über metallisches Kalium, das auf 300—400° erhitzt ist, so entsteht Wasserstoffkalium K_2H (oder K_4H_2), eine silberglänzende spröde Verbindung, die sich an der Luft von selbst entzündet. Durch stärkeres Erhitzen (über 410°), leichter im Vacuum, wird es wieder zerlegt. Das in gleicher Weise entstehende Wasserstoffnatrium Na_4H_2 ist nicht selbstentzündlich, sonst aber dem Wasserstoffkalium sehr ähnlich.

Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss von Wärme und Druck auf die Bildung und Zersetzung dieser Verbindungen (vgl. S. 104). Erhitzt man Wasserstoffkalium, so schmilzt es zunächst, bleibt aber sonst unverändert; erst über 200° (im Vacuum) erleidet es eine theilweise Zersetzung (Dissociation), die mit der Temperatur allmählich zunimmt. Wird das Erhitzen in einem geschlossenen, mit einem Manometer verbundenen Gefässe ausgeführt, so findet man, dass die Zersetzung bei einer gegebenen Temperatur so lange fortschreitet, bis der entwickelte Wasserstoff einen bestimmten Druck ausübt. Diese Tension beträgt für Kaliumwasserstoff bei der Temperatur von 330° C. 45 mm. Alsdann hört die Zersetzung auf, schreitet aber, wenn man den Wasserstoff auspumpt, bei derselben Temperatur weiter, bis wiederum der Druck von 45 mm erreicht ist. Dieser Druck wird als die *Dissociationsspannung* oder *Dissociationstension* bezeichnet. In dieser Weise kann bei der gegebenen Temperatur die vollständige Zersetzung des Kaliumwasserstoffs bewirkt werden. Wenn man aber den entwickelten Wasserstoff nicht entfernt, sondern zu der ganz oder theilweise zersetzten Verbindung Wasserstoff hinzubringt, und den Druck über 45 mm erhöht (bei derselben Temperatur von 330°), so findet Rückbildung des Kaliumwasserstoffs statt. Mithin kann bei derselben Temperatur sowohl Zerlegung als auch Bildung eines Körpers erfolgen, je nachdem der äussere Druck erniedrigt oder erhöht wird.

Die gleichen Erscheinungen finden auch bei höheren Temperaturen statt, indem der entsprechende Druck allmählich zunimmt. Nachstehend sind die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Dissociationsspannungen des Kalium- und Natriumwasserstoffs angeführt.

Die Dissociationsspannung ist unabhängig von der relativen Menge des dissociirten Körpers und von dem Raume, den das entweichende Gas erfüllen kann; während bei Lösungen und Absorptionen (so von Ammoniak durch Kohle) der Druck bei ein und derselben Temperatur mit der Menge des absorbirten Gases zunimmt.

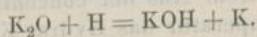
Temperatur	Dissociationsspannung	
	K ₂ H	Na ₂ H
330°	45 mm	28 mm
350°	72 "	57 "
370°	122 "	100 "
390°	363 "	284 "
410°	736 "	594 "
430°	1100 "	910 "

In gleicher Weise wie Kalium- und Natriumwasserstoff verhalten sich alle exothermischen Verbindungen bei der Zersetzung in ihre Bestandtheile; durch Erhöhung des Drucks über die Dissociationsspannung werden sie wieder zurückgebildet. Dagegen findet die Zersetzung der endothermischen Verbindungen (so die des Kaliumchlorats in Chlorkalium und Sauerstoff) in ganz anderer Weise statt (vgl. S. 19 u. 103). Sie erfolgt unter Wärmeentwicklung ($KClO_3 = -9,8 \text{ Cal.}$) und wird durch die äussere Wärme nur eingeleitet; sie ist unabhängig vom äusseren Druck; durch eine Erhöhung des äusseren Druckes oder Erniedrigung der Temperatur findet keine Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte statt. Diese Zersetzungen unterscheiden sich daher ganz wesentlich von der Dissociation der exothermischen Verbindungen.

Hervorzuheben ist ferner die grosse Analogie zwischen den Erscheinungen der Dissociation und der Verdampfung von Flüssigkeiten. Aehnlich wie die dissociirten Körper, zeigen auch die Flüssigkeiten bei jeder Temperatur eine bestimmte Dampfspannung. Wird der Druck über der Flüssigkeit erniedrigt, so schreitet die Verdampfung fort, bis die Dampfspannung wieder erreicht ist; wird er erhöht, so verdichtet sich ein entsprechender Theil des Dampfes.

Mit Sauerstoff bildet das Kalium drei Verbindungen, von denen nur das Kaliumoxyd Salze giebt.

Kaliumoxyd K₂O entsteht durch Oxydation dünner Scheiben metallischen Kaliums in trockener Luft und durch Erhitzen von Kaliumhyperoxyd mit metallischem Kalium. Es bildet eine weisse Masse, die in der Rothglühhitze schmilzt und bei sehr hoher Temperatur verdampft. Mit Wasser verbindet es sich unter starker Erhitzung zu Kaliumhydroxyd. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom wird aus ihm, unter Bildung von Kaliumoxydhydrat, metallisches Kalium abgeschieden:

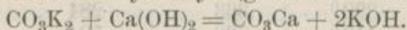


Diesem eigenthümlichen Verhalten entspricht, dass die Bildungswärme des Kaliumoxydhydrats KOH (103,9 C.) grösser ist als die des Kaliumoxyds K₂O (97,1); daher findet die Reaction nach obiger Gleichung unter Wärmeentwicklung statt und kann Kaliumoxydhydrat nur schwer durch Kalium unter Bildung von Kaliumoxyd zersetzt werden (Beketoff).

Kaliumsuperoxyd KO₂ oder K₂O₄ und **Kaliumsuboxyd** K₄O sind

sehr unbeständig und gehen leicht in Kaliumoxyd über. Das Superoxyd entsteht neben Kaliumoxyd beim Verbrennen von Kalium in trockener Luft oder Sauerstoff; es bildet eine gelbe Masse. Das Suboxyd hat eine dunkel violette Farbe; es entsteht durch Oxydation von Kaliumdämpfen.

Kaliumhydroxyd KOH, Kalihydrat oder Aetzkali (*Kali causticum*) entsteht bei der Einwirkung von Kalium oder Kaliumoxyd auf Wasser. Zu seiner Darstellung zersetzt man Kaliumcarbonat mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk):



Man kocht eine Lösung von 1 Theil Kaliumcarbonat in 10–12 Theilen Wasser mit 1 Theil gelöschtem Kalk in einem eisernen Kessel bis in einer abfiltrirten Probe durch Salzsäure kein Aufbrausen mehr hervorgebracht wird, d. h. keine Kohlensäure mehr enthalten ist. Alsdann lässt man die trübe Flüssigkeit durch Stehen sich klären, wobei das unlösliche Calciumcarbonat sich absetzt. Die klare Lösung von Kaliumhydroxyd wird abgossen und in einem blanken eisernen Gefässe bis zum spec. Gew. 1,16 eingedampft. Da bei weiterem Eindampfen das Eisen angegriffen werden würde, dampft man von nun an in silbernem Gefässe ein, bis das zurückbleibende, ölige Kalihydrat sich in Nebeln zu verflüchtigen beginnt. Es kommt gewöhnlich in Formen gegossen in den Handel (*Kali causticum fusum*). Das so erhaltene Aetzkali ist nicht ganz rein, sondern enthält Chlorkalium und andere Salze. Um chemisch reines Aetzkali darzustellen, schmilzt man Kaliumnitrat mit Kupferfeile und laugt die Schmelze mit Wasser aus.

Eine der bedeutendsten Aufgaben der modernen chemischen Industrie ist die elektrolytische Zerlegung der Chloride der Alkalimetalle in freies Chlor und Metall, das im Augenblicke des Entstehens durch Wasser in sein Hydroxyd verwandelt wird. Seit 1890 ist die praktische Lösung dieses Problems in fabrikatorischem Maasstabe gelungen. Aus Stassfurter Chlorkalium wird derart hervorragend reines Aetzkali in Lösung und in fester Form, ausserdem Chlor, Chlorkalk und Wasserstoff erzeugt (vergl. S. 52 und den S. 2 erwähnten Führer).

Das Kaliumhydroxyd bildet eine weisse, krystallinische, ziemlich leicht schmelzbare Masse, die bei sehr hoher Temperatur sich unzersetzt verflüchtigt. Beim Stehen an der Luft zerfließt es, indem es Wasser und Kohlendioxyd anzieht und sich in Kaliumcarbonat verwandelt. In Alkohol und namentlich in Wasser ist es leicht löslich. Die Lösung, Kalilauge (*Liquor Kali caustici*) genannt, reagirt stark alkalisch, verseift die Fette und wirkt sehr ätzend auf die Haut und organische Gewebe; man kann sie daher nicht durch Papier filtriren. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt bei niedriger Temperatur das Hydrat $\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$, das jetzt auch im Handel vorkommt.

Die Haloïdsalze des Kaliums bilden sich durch directe Vereinigung der Halogene mit Kalium und durch Sättigen von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat mit den Halogenwasserstoffen. Sie sind

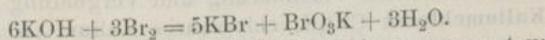
in Wasser leicht löslich, haben einen salzigen Geschmack und krystallisiren in Würfeln. Beim Erhitzen schmelzen sie und sind etwas flüchtig.

Chlorkalium KCl, Kaliumchlorid, (*Kalium chloratum*) findet sich in den Stassfurter Salzlagern in reinem Zustande als Sylvit, verbunden mit Chlormagnesium als Carnallit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$).

Die Erschliessung und zweckmässige Ausbeutung der Stassfurter Lager von Steinsalz und der damit verbundenen sog. Abraumsalze [im Wesentlichen Carnallit; Kieserit $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; Tachhydrit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$; Kainit $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; Boracit $2\text{Mg}_3\text{B}_3\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$; auch Bromide, vergl. S. 55] hat für das deutsche Reich grossartige wirthschaftliche Bedeutung gewonnen. Diese Salzlager sind bei weitem die grössten der Welt. Während vor ihrer Erschliessung nicht unbeträchtliche Mengen von Kochsalz in Deutschland eingeführt wurden, hat sich dieses seitdem an die Spitze aller salzgewinnenden Länder der Erde gestellt. 1891 wurden in Stassfurt 2548600 Tonnen verschiedener Salze im Werthe von 34,3 Millionen Mark erzeugt, während die sonst grösste Salzproduction Englands 1890 nur den Umfang von 2146849 Tonnen im Werthe von 22,3 Mill. Mark erreichte. Von der deutschen Production kamen 1170000 Tonnen auf Chlornatrium (Stein- bez. Kochsalz) 906400 Tonnen auf Carnallit, 472200 Tonnen auf Kainit.

Carnallit ist das Hauptmaterial zur Gewinnung von Chlorkalium, das in der Technik vielfache Verwendung findet und auch zur Darstellung von Kaliumcarbonat dient. Das Chlorkalium krystallisirt in glasglänzenden Würfeln vom specif. Gewicht 1,84. Es schmilzt bei 800° und verflüchtigt sich in starker Glühhitze [vergl. S. Meyer, Riddle und Lamb: Schmelzpunkte von Salzen der Alkalien und alkal. Erden, Berl. Ber. 27 (1894) III, 3129]. 100 Theile Wasser lösen bei 0°C . 29 Theile, bei 100° 56 Theile des Salzes.

Bromkalium KBr (*Kal. bromatum*) wird gewöhnlich durch Erwärmen einer Lösung von Kaliumhydroxyd mit Brom dargestellt, wobei zugleich Kaliumbromat d. i. bromsaures Kalium entsteht:



Die Lösung wird verdampft, mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, wodurch das Kaliumbromat zu Bromkalium reducirt wird: $\text{BrO}_3\text{K} + 3\text{C} = \text{KBr} + 3\text{CO}$. Es ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich, bildet glänzende Würfel vom spec. Gewicht 2,4 und schmilzt bei 722° .

Jodkalium KJ (*Kal. jodatum*) kann auf die nämliche Weise dargestellt werden wie das Bromkalium. Das beim Eintragen von Jod in Kalilauge neben Jodid entstehende Jodat lässt sich auch durch Wasserstoffsperoxyd reduciren: $\text{JO}_3\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{JK} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$ (vergl. S. 202). Gewöhnlich gewinnt man es aber nach fol-

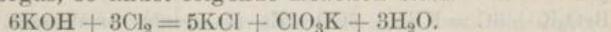
gendem Verfahren. Jod und Eisenfeile werden unter Wasser zusammengerieben und zu der heissen Lösung des derart entstandenen Jodeisens Fe_3J_8 Kaliumcarbonat zugefügt; hierbei wird Eisenoxyd-oxydulhydrat gefällt; es entweicht Kohlendioxyd; in der Lösung befindet sich Jodkalium. Das Jodkalium bildet grosse weisse Würfel vom specif. Gewicht 2,9, schmilzt bei 635° und ist ziemlich leicht flüchtig. Bei mittlerer Temperatur löst es sich in 0,7 Theilen Wasser und 2,5 Th. abs. Alkohol. Die wässerige Lösung löst grosse Mengen von Jod auf. Auch viele in Wasser unlösliche Jodmetalle lösen sich leicht in Jodkaliumlösung zu Doppelsalzen, wie z. B. Quecksilberjodid, HgJ_2 , zu $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$. Das Jodkalium findet in der Photographie und Medicin Verwendung.

Fluorkalium KFl, durch Auflösen von Kaliumcarbonat in wässriger Flusssäure erhalten, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $2\text{H}_2\text{O}$, über 35° aber ohne Krystallwasser in Würfeln, und löst sich leicht in Wasser. Die wässerige Lösung greift Glas an. Es besitzt eine grosse Neigung, mit anderen Fluorverbindungen sich zu vereinigen: KFl.FIH, BF_3 .FK. Das Fluorkalium des Handels ist sehr häufig stark arsenhaltig.

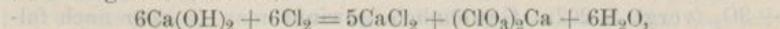
Fügt man zu der Lösung der Kaliumsalze Kieselfluorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag von Kieselfluorkalium SiFl_6K_2 aus, der in Wasser sehr schwer löslich ist.

Cyankalium KCN wird durch Sättigen von Kalilauge mit Cyanwasserstoffsäure oder durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz (siehe Eisen) dargestellt. Es bildet eine weisse, leicht schmelzbare Masse, die an der Luft zerfliesst. Die Lösung erleidet leicht Zersetzung. Es krystallisirt in Würfeln, zeigt alkalische Reaction und riecht nach Blausäure, da diese Säure durch die Kohlensäure der Luft ausgeschieden wird. Beim Schmelzen reducirt das Cyankalium viele Metalloxyde; es dient daher häufig zur Abscheidung der Metalle aus ihren Oxyden. Es ist ebenso giftig wie die Blausäure (S. 267). Cyankalium findet namentlich in der Photographie und zur galvanischen Versilberung und Vergoldung Verwendung.

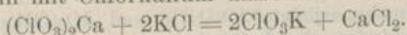
Kaliumchlorat ClO_3K , chloresäures Kalium (*Kal. chloricum*). Leitet man durch eine heisse concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd Chlorgas, so findet folgende Reaction statt:



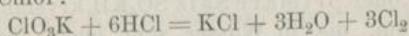
Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das schwerlösliche Kaliumchlorat aus. In der Technik wird es gewöhnlich durch Einwirkung von Chlor auf ein mit Wasser angerührtes Gemenge von Calciumhydroxyd (Kalkmilch) oder Magnesia und Chlorkalium gewonnen. Die Reaction verläuft in 2 Phasen; zuerst bildet sich Calciumchlorat (bez. Magnesiumchlorat):



das sich dann mit Chlorkalium umsetzt:

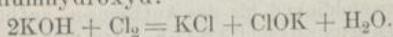


Kaliumchlorat krystallisirt aus der heissen Lösung in glänzenden Tafeln des monoklinen Systems, die in kaltem Wasser schwer löslich sind (100 Theile lösen bei mittlerer Temperatur 6 Theile des Salzes). Sein Geschmack ist kühlend und herb. Beim Erhitzen schmilzt es (bei 359°), giebt bei etwas höherer Temperatur einen Theil seines Sauerstoffs ab und bildet Chlorkalium und **Kaliumperchlorat** ClO_4K , das bei weiterem Erhitzen in Sauerstoff und Chlorkalium zerfällt (vgl. S. 200). Da es leicht Sauerstoff abgiebt, so dient das Kaliumchlorat als starkes Oxydationsmittel. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor:

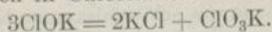


Ein Gemisch von Kaliumchlorat mit Schwefel oder manchen Schwefelmetallen explodirt beim Erhitzen und durch den Schlag. Die Zündmasse der sogenannten schwedischen Zündhölzer besteht aus einem Gemenge von Schwefelantimon und Kaliumchlorat; die Reibfläche ist mit rothem Phosphor bedeckt.

Kaliumhypochlorit ClOK , unterchlorigsaures Kalium, bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf eine kalte nicht zu concentrirte Lösung von Kaliumhydroxyd:



Es ist nur in wässriger Lösung bekannt; beim Verdampfen einer solchen zersetzt es sich in Chlorkalium und Kaliumchlorat:



Die Lösung riecht chlorähnlich und wirkt stark bleichend, namentlich bei Zusatz von Säuren (vgl. S. 200). Die im Handel vorkommenden Bleichlösungen werden durch Einwirkung von Chlor auf die Lösungen von Natrium- (Eau de Labarraque) und Kaliumcarbonat (Eau de Javelle) dargestellt und enthalten auch freie unterchlorige Säure.

Die Kaliumsalze der Sauerstoffsäuren von Brom und Jod entsprechen völlig den soeben beschriebenen. Kaliumbromat BrO_3K und Kaliumjodat JO_3K werden durch Einwirkung von Brom resp. Jod auf Kaliumhydratlösung in der Hitze erhalten; das Jodat entsteht auch durch Einwirkung von Jod auf Kaliumchlorat, wobei das Chlor direct substituirt wird (vgl. S. 202), und durch Oxydation von Jodkalium (1 Thl.) mit Kaliumpermanganat (2 Thl.).

Leitet man durch eine heisse Lösung von Kaliumjodat in Kalilauge Chlor, so entsteht Kaliumhyperjodat JO_4K ; es ist schwer löslich und zersetzt sich beim Erhitzen in Sauerstoff und Jodat, das weiter in Jodkalium und Sauerstoff zerfällt.

Ausser den normalen Hyperjodaten, JO_4K und JO_4Na , giebt es noch Salze, die sich von der höchsten Hydroxylverbindung $\text{J}(\text{OH})_7$ und deren

Anhydroderivaten ableiten (vgl. S. 203). Diese Salze sind sehr zahlreich und stellen theils Monohyperjodate $\text{JO}(\text{OH})_5$ und $\text{JO}_2(\text{OH})_3$, theils Polyhyperjodate dar, entstanden durch Condensation mehrerer Moleküle des höchsten Hydroxydes, wie $\text{J}_2\text{O}_3(\text{OH})_8$ und $\text{J}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Kaliumsulfat SO_4K_2 , schwefelsaures Kalium wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorkalium erhalten und bildet sich als Nebenproduct bei vielen technischen Operationen. Krystallisirt ohne Wasser in kleinen rhombischen Prismen von bitter salzigem Geschmack; löst sich in 10 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur; schmilzt bei 1078° . Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Kaliumcarbonat nach der Methode von Leblanc (vgl. Soda).

Das saure oder primäre Salz SO_4KH krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Es schmilzt gegen 200° , verliert dabei Wasser und verwandelt sich in Kaliumpyrosulfat $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ (s. S. 218), das bei 600° in neutrales Salz SO_4K_2 und Schwefeltrioxyd SO_3 zerfällt.

Kaliumsulfite. Die Salze der schwefligen Säure, das primäre SO_3KH und das secundäre Sulfit SO_3K_2 , entstehen durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kaliumcarbonatlösung; sie sind sehr leicht löslich und krystallisiren nur schwierig. Das erste Salz zeigt saure, das zweite alkalische Reaction. Leitet man durch eine heisse Lösung von Kaliumcarbonat Schwefeldioxyd bis das Aufbrausen aufhört, so krystallisirt beim Erkalten Kaliumpyrosulfit $\text{S}_2\text{O}_5\text{K}_2$, das dem Pyrosulfat entspricht (vgl. Natriumsulfit).

Uberschwefelsaures Kalium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ entsteht bei Elektrolyse einer gesättigten Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium als weisser krystallinischer Niederschlag an der Anode. Es lässt sich aus heissem Wasser bei schnellem Abkühlen in kleinen säulenförmigen Krystallen erhalten. Seine Lösung wirkt oxydirend, schmeckt kühlend-salzig, giebt mit Lösungen anderer Metallsalze (ausgenommen Ag-, Mn- und Co-Salze) keine Niederschläge. Das trockene Salz beginnt schon bei 100° sich in Sauerstoff und Kaliumpyrosulfat zu zersetzen. Vergl. Seite 211.

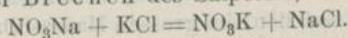
Kaliumnitrat oder **Salpeter** NO_3K (*Kal. nitricum*), salpetersaures Kalium, findet sich selten in grösseren Mengen, ist aber in der oberen Erdschicht sehr verbreitet. Es wittert in einigen Gegenden der heissen Zone (in Egypten und namentlich in Ost-Indien) aus dem Boden aus und bildet sich überall, wo stickstoffhaltige organische Substanzen in Gegenwart von Kaliumcarbonat und wahrscheinlich unter Mitwirkung bestimmter Mikroorganismen (s. S. 228) verwesen. Diese Bedingungen sind fast in jeder Ackererde vorhanden; auf ihrer künstlichen Herbeiführung beruht die Salpetererzeugung in den sog. Salpeterplantagen. Dünger und thierische Abfälle werden mit Holzasche (Kaliumcarbonat) und Kalk gemengt, in lockere Haufen geschichtet und 2–3 Jahre hindurch vor Re-

gen geschützt der Einwirkung der Luft überlassen, wobei durch langsame Oxydation des Stickstoffs salpetersaure Salze entstehen. Man laugt dann die Haufen mit Wasser aus und fügt zu der Lösung, die Kalium-, Calcium- und Magnesiumnitrat enthält, Kaliumcarbonat hinzu, um die beiden zuletzt genannten Salze in Kaliumnitrat zu verwandeln:



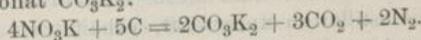
Der Niederschlag von Calcium- und Magnesiumcarbonat wird abfiltrirt und die Lösung eingedampft.

Dieses Verfahren der Salpeterbereitung war früher sehr allgemein. Gegenwärtig aber wird fast aller Kalisalpeter durch Zersetzung des in grossen Ablagerungen in Chile vorkommenden Natriumsalpers mittelst Kaliumcarbonat oder Chlorkalium gewonnen (Konversion oder Brechen des Salpers):

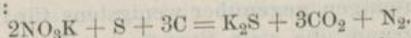


Heissgesättigte Lösungen von Natriumnitrat und Chlorkalium werden gemengt und gekocht, wobei das in heissem Wasser am wenigsten lösliche Chlornatrium sich grösstentheils ausscheidet. Lässt man dann die Lösung erkalten, so krystallisirt das in kaltem Wasser wenig lösliche Kaliumnitrat grösstentheils aus; das Chlornatrium ist in der Hitze und Kälte nahezu gleich löslich, weshalb der beim Kochen nicht ausgeschiedene Theil in Lösung bleibt (vgl. S. 310).

Der Kalisalpeter krystallisirt ohne Krystallwasser in grossen, sechsseitigen, rhombischen Prismen. Er ist in heissem Wasser weit leichter löslich als in kaltem: 100 Theile Wasser lösen bei 100° 247 Theile, bei 0° aber nur 13 Theile Salpeter. Er besitzt einen kühlenden Geschmack, schmilzt bei 338° und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Sauerstoff und Kaliumnitrit NO_2K . Mit Kohle geglüht, giebt er Kaliumcarbonat CO_3K_2 :



Seine Hauptverwendung findet der Kalisalpeter zur Fabrikation des Schiesspulvers. Das Schiesspulver ist ein gekörntes Gemenge von Kaliumnitrat, Schwefel und Holzkohle. Die relativen Mengen dieser Bestandtheile sind in den verschiedenen Pulversorten (im Jagd-, Spreng- und Kanonenpulver) etwas verschieden. Im Durchschnitt besteht das Pulver aus 75% NO_3K , 12% Schwefel und 13% Kohle, — was nahezu der atomistischen Zusammensetzung $2\text{NO}_3\text{K} + \text{S} + 3\text{C}$ entspricht. Die Zersetzung des Pulvers beim Verbrennen lässt sich annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die Wirkung des Schiesspulvers beruht daher auf der plötzlichen Entwicklung von Kohlendioxyd- und Stickstoffgas, deren Volum nahe 1000 mal so gross ist, als das des Pulvers.

Kaliumnitrit NO_2K , salpétrigsaures Kalium (*Kal. nitrosum*),

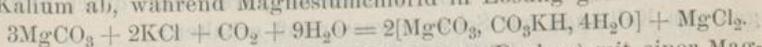
wird durch Schmelzen von Salpeter mit Blei (2 Th.) erhalten, das ihm 1 Atom Sauerstoff entzieht (vgl. S. 232). Es bildet eine weisse, krystallinische, leicht schmelzbare Masse, die an der Luft zerfliesst.

Kaliumphosphate. Die Kaliumsalze der Phosphorsäure: PO_4K_3 , $\text{PO}_4\text{K}_2\text{H}$ und PO_4KH_2 , finden keine praktische Anwendung, da sie sehr leicht in Wasser löslich sind und nicht gut krystallisiren; man benutzt daher gewöhnlich die Natriumsalze (s. diese). Auch die borsäuren Salze BO_3K und $\text{B}_4\text{O}_7\text{K}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (vgl. Borax) krystallisiren nur schwierig.

Kaliumcarbonat CO_3K_2 , kohlen-saures Kalium, im gewöhnlichen Leben Potasche genannt, ist ein Bestandtheil der Asche von Landpflanzen. Da 1000 Theile Holz nur 3,5—28 Theile Asche und darin 0,45—4 Theile Potasche liefern, so ist es klar, dass nur sehr holzreiche Länder (Russland, Canada, Vereinigte Staaten von Nordamerika, Ungarn, Galizien) im grossen Maassstabe kohlen-saures Kalium aus Holz-asche erzeugen können. Die Holz-asche wird mit Wasser ausgelaugt, die geklärte Lösung eingedampft, bis sie beim Erkalten erstarrt, die fest gewordene Masse schliesslich zur Entwässerung und Entfärbung in Oefen calcinirt. Die so erhaltene rohe Potasche, nochmals einem ähnlichen Reinigungsprocesse unterworfen, liefert gereinigte Potasche oder Perlasche. — In Zuckerrüben bauenden Ländern, wie Belgien, Deutschland, Frankreich und Oesterreich, werden beträchtliche Mengen von kohlen-saurem Kalium aus Rüben-asche gewonnen. Die Zuckerrübe entzieht dem Boden grosse Mengen von Kalisalzen, die ihm, wenn er ertragskräftig bleiben soll, durch Kalidüngung wieder zugeführt werden müssen. Die Alkalisalze der Rübe gehen in den Saft über und bleiben, wenn daraus die Hauptmenge des Zuckers entfernt ist, in der sog. Melasse zurück. Indem man diese vergären lässt, eindampft, der trockenen Destillation unterwirft, erhält man Alkohol, Ammoniak, Trimethylamin und andere verwerthbare Substanzen, und ausserdem eine stark Kaliumcarbonathaltige Kohle, deren wässrige Auszüge auf Carbonat weiter verarbeitet werden. — Auch aus dem Schweisse der Schafwolle, der Kaliumsalze organischer Säuren enthält, wird durch Veraschen kohlen-saures Kalium dargestellt; ebenso aus Seealgen und Tangen als Nebenproduct der Jod- und Bromgewinnung.

Alle diese Verfahren zur Darstellung von Kaliumcarbonat treten aber denjenigen gegenüber wenigstens für Deutschland ganz in den Hintergrund, die vom Stassfurter Chlorkalium ausgehen. Man gewinnt es daraus nach 2 Methoden. 1) Nach der Methode von Leblanc, die bei der Sodaherstellung besprochen werden soll; sie wurde zuerst 1861 von H. Grüneberg zur Bereitung von Pot-

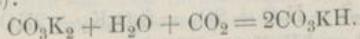
asche angewendet. 2) Nach einem neueren Verfahren von Ch. R. Engel in Montpellier, das durch Precht in die deutsche Grossindustrie eingeführt wurde. Hiernach wird Chlorkaliumlösung mit kohlensaurer Magnesia zusammengebracht und nun unter Umrühren Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei setzt sich ein Doppelsalz von kohlensaurem Magnesium mit saurem kohlensaurem Kalium ab, während Magnesiumchlorid in Lösung geht:



Das Doppelsalz wird durch Waschen (Decken) mit einer Magnesiumbicarbonatlösung von anhaftender Lauge befreit und dann unter Druck bei etwa 115° durch Wasser zerlegt. Hierbei scheidet sich Magnesiumcarbonat in dichtem Zustande ab; die Flüssigkeit, reine Potaschelauge, wird eingedampft, der Rückstand calcinirt. Nach diesem Verfahren wird ein von Natriumsalzen freies Kaliumcarbonat erhalten, da Chlornatrium mit Magnesiumcarbonat nicht reagirt.

Chemisch reines Kaliumcarbonat erhält man leicht durch Glühen von Weinstein oder Erhitzen des primären Salzes.

Das käufliche Kaliumcarbonat bildet ein weisses, körniges, an der Luft zerfliessendes Pulver, das gegen 880° schmilzt und in der Glühhitze verdampft. Aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser in monoklinen Säulen; bei 100° verliert es nur $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Die Lösung hat einen ätzenden Geschmack und zeigt alkalische Reaction. Sie absorbirt Kohlensäure unter Bildung von primärem Kaliumcarbonat (Kaliumbicarbonat):



Dieses Salz, gewöhnlich doppelt-kohlensaures Kali genannt, krystallisirt leicht und wasserfrei in monoklinen Säulen. Es löst sich in 3—4 Theilen Wasser und zeigt neutrale Reaction. Beim Erhitzen zersetzt es sich in CO_3K_2 , CO_2 und Wasser. Die Zersetzung des Salzes beginnt erst bei 110° , während die wässerige Lösung schon beim Verdunsten zerlegt wird. — Kaliumcarbonat findet besonders zur Darstellung des böhmischen oder Krystall-Glases Anwendung.

Kaliumsilicat, kieselsaures Kalium, auch Kali-Wasserglas genannt, hat keine feste Zusammensetzung und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Es entsteht beim Auflösen von Kieselsäure oder amorphem Siliciumdioxid in Kalilauge und durch Schmelzen von Kieselerde mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat. Die concentrirte wässerige Lösung trocknet an der Luft zu einer glasartigen, später undurchsichtig werdenden Masse ein, die gepulvert sich in heissem Wasser löst. Das Kali- (und ebenso das Natron-) Wasser-

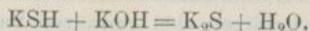
glas hat eine sehr ausgedehnte technische Verwendung, namentlich in der Kattundruckerei, zur Fixirung von Farben (Stereochromie), zum Feuerfestmachen brennbarer Stoffe und Materialien, zum Seifenfüllen etc.

Schwefelverbindungen.

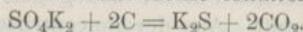
Kaliumhydrosulfid KSH, Kaliumsulfhydrat, wird durch Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten:



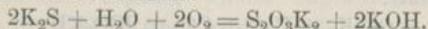
Beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum krystallisirt es in farblosen Rhomboëdern von der Formel $2\text{KSH} + \text{H}_2\text{O}$, die an der Luft zerfließen. Gegen 200° verliert es das Krystallwasser und schmilzt bei höherer Temperatur zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer röthlichen Masse erstarrt. Es besitzt wie das Kaliumhydroxyd, alkalische Reaction. Fügt man zu der Lösung des Hydrosulfides die aequivalente Menge Kaliumhydroxyd, so entsteht Kaliumsulfid:



Kaliumsulfid K_2S , Schwefelkalium, wird gewöhnlich durch Schmelzen von Kaliumsulfat mit Kohle erhalten:



Geschmolzen und wieder erstarrt, ist es eine rothe, krystallinische Masse. Aus der concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt es mit $5\text{H}_2\text{O}$ in farblosen Prismen, die an der Luft zerfließen. Die Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und zersetzt sich dabei in Kaliumhyposulfit und Aetzkali:



Kaliumhydrosulfid und Kaliumsulfid fallen aus den Lösungen vieler Metallsalze unlösliche Schwefelmetalle. Durch Säuren werden sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Kocht man die wässrige Lösung des Kaliumsulfids mit Schwefel, so bilden sich die **Polysulfide** K_2S_3 , K_2S_4 und K_2S_5 . Durch Säuren werden die wässerigen Lösungen der Polysulfide unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel (Schwefelmilch) zersetzt. Die sogenannte Schwefelleber (*Hepar sulfuris*, *Kal. sulfuratum*), eine leberbraune Masse, die in der Medicin Anwendung findet, wird durch Schmelzen von Kaliumcarbonat mit Schwefel erhalten und besteht aus einem Gemenge von Kaliumtrisulfid mit Kaliumsulfat und -hyposulfit.

In den wässrigen Lösungen von Kalium- und von Natriumsulfid lösen sich einige Schwefelmetalle unter Bildung von Sulfosalzen auf (vgl. S. 251 und 254).

Leitet man über erhitztes Kalium einen Strom trocknen Ammoniaks, so bildet sich Kaliumamid NH_2K , als eine dunkelblaue Flüssigkeit, die zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Bei ungefähr 400° sublimirt es, bei höherer Temperatur spaltet es sich in die Elemente. Durch Wasser wird es in Kaliumhydroxyd und Ammoniak zersetzt.

Erkennung der Kaliumverbindungen. Fast alle Kaliumverbindungen sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme einiger weniger, die daher auch zur Erkennung und Abscheidung des Kaliums dienen. Fügt man zu der Lösung eines Kaliumsalzes Weinsäure, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium. Platinchlorid (PtCl_4) bringt in den Lösungen einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ hervor. Bringt man eine Kaliumverbindung in die Flamme einer Spiritus- oder Gaslampe, so färbt sich die Flamme violett. Das Spectrum der Flamme ist durch zwei Linien, eine rothe und eine violette gekennzeichnet (vergl. Spectralanalyse).

2. Rubidium und Caesium.

Rb = 85,2. Cs = 132,7.

Rubidium und Caesium sind fast vollkommene Spiegelbilder des Kaliums (vgl. S. 315). Sie wurden 1860 von Bunsen und Kirchhoff mittelst der Spectralanalyse entdeckt. Obgleich nur in sehr geringen Mengen vorkommend, sind sie doch in der Natur sehr verbreitet und begleiten das Kalium in vielen Mineralquellen, Salzsoolen und in der Pflanzenasche. Das Mineral Lepidolith enthält $0,5\%$ Rubidium; in dem sehr seltenen Pollux, einem Silicat von Aluminium und Caesium, sind gegen 30% Caesiumoxyd enthalten. Auch Stassfurter Carnallit ist Rubidium-haltig. Das Spectrum des Rubidiums zeichnet sich durch ein rothes und ein violettes Linienpaar aus, das des Caesiums durch zwei sehr scharfe blaue Linien — daher auch die Benennungen dieser Elemente.

Mit Platinchlorid bilden Rubidium und Caesium Doppelchloride ($\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{RbCl}$), die noch schwerer löslich sind, als das Kaliumplatinchlorid und daher zur Trennung dieser Elemente von Kalium dienen. Ebenso die Verbindungen $2\text{RbCl} \cdot \text{SnCl}_4$, $2\text{CsCl} \cdot \text{SnCl}_4$ und $2\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{CsCl}$, die ziemlich schwer löslich sind. Die Metalle können durch Zersetzung der geschmolzenen Chloride mittelst des galvanischen Stromes abgeschieden werden.

Das Rubidium wird auch durch Glühen seines Carbonats mit Kohle erhalten. Das metallische Rubidium ist von silberweisser Farbe, mit einem Stich ins Gelbliche; sein Dampf ist grünlich blau. Sein specif. Gew. beträgt 1,52; seine Schmelztemperatur liegt bei $38,5^\circ$. Sein Jodid findet jetzt vielfach als Ersatz für Jodkalium in der Medicin Verwendung.

Das Caesium wird in metallischem Zustande gewonnen, indem man den elektrischen Strom mittelst Elektroden aus Aluminium auf ein

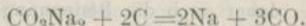
Gemenge von Caesiumcyanid mit Baryumcyanid einwirken lässt. Es ist ein silberweisses Metall vom spec. Gew. 1,85, das sich äusserst leicht oxydirt und an der Luft entflammt. Es schmilzt schon bei 26,5⁰ und siedet bei 270⁰.

Bemerkenswerth ist eine Reihe von Halogenverbindungen des Caesiums und Rubidiums, die seit 1892 von Wells und Wheeler und von Erdmann dargestellt worden sind. In diesen Verbindungen erscheinen die beiden Metalle drei- und auch fünfwerthig — z. B. RbClBr₂, RbBr₃, RbCl₄J, CsBr₃, CsBr₃J₂, CsJ₅ —. Das Jodrubidiumtetrachlorid RbJCl₄ entsteht beim Einleiten von Chlor in Rubidiumjodidlösung; es krystallisirt in monoklinen gelben Blättchen; in Wasser ist es schwer löslich; seine Lösung wirkt wie ein starkes Oxydationsmittel, löst z. B. Gold und Platin auf. Ob diese Verbindungen wirklich atomistische oder nur Doppelverbindungen sind (z. B. RbCl₂JCl₂), ist noch unentschieden. Jedenfalls zeichnen sich die Rubidium- und Caesiumhalogenverbindungen vor den entsprechenden Kaliumverbindungen dadurch aus, dass sie mit viel grösserer Leichtigkeit und in zahlreichen Verhältnissen mit anderen Halogenverbindungen Doppelsalze bilden, z. B. auch mit AsCl₃, AsBr₃, AsJ₃, wovon Kaliumhalogendoppelsalze nicht darstellbar sind.

3. Natrium.

Na = 22,99.

Das Natrium ist eines der am häufigsten vorkommenden Elemente. Sein Chlorid findet sich in fester Form als Steinsalz, gelöst im Meerwasser und in vielen Mineral- und Soolquellen; das Nitrat bildet den Chilisalpeter, das Fluorid mit Aluminiumfluorid den grönländischen Kryolith. Das metallische Natrium wurde 1807 von Davy durch Einwirkung eines starken galvanischen Stromes auf geschmolzenes Natriumhydroxyd erhalten. Im Grossen wurde es von 1855 ab (zu Salindres) durch Destillation eines Gemenges von Soda, Steinkohlenpulver und Kalkstein aus eisernen Retorten dargestellt:



Wesentlich war der Fortschritt in der Fabrikation, als 1866 Castner in Oldbury-Birmingham statt des Carbonats das Hydroxyd des Natriums der Reduction durch Kohle unterwarf, die mit fein vertheiltem schwammigem Eisen beschwert war. (Durch metallisches Eisen hatten schon 1808 Gay-Lussac und Thénard das Natronhydrat bei Weissglühhitze reducirt: $2\text{NaOH} + 2\text{Fe} = 2\text{Na} + 2\text{FeO} + \text{H}_2$).

Das ergiebigste, aber aus Mangel an Absatz wieder verlassene Verfahren ist das von Netto (1888, Wallsend-Newcastle on Tyne), wonach geschmolzenes Natron über rothglühende, in stehenden eisernen Retorten befindliche Holzkohle fliesst; aus einem oberen Abzugsrohr entweicht beständig Natriumdampf, während aus einem unteren stetig geschmolzene Soda abfliesst: $3\text{NaOH} + \text{C} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{Na} + \text{H}_2$.

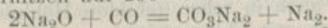
Die Natriumdämpfe werden in flachen eisernen Vorlagen eigener Bauart verdichtet; das verflüssigte Natrium fängt man unter Steinöl auf.

Das Natrium ist seinen äusseren Eigenschaften nach dem Kalium sehr ähnlich. Es schmilzt bei 95,6°, siedet bei 742° und verwandelt sich in einen farblosen Dampf, der an der Luft mit gelber Flamme brennt. Es oxydirt sich leicht an der Luft und zersetzt Wasser schon in der Kälte, obgleich weniger lebhaft als Kalium. Wirft man ein Stückchen Natrium auf Wasser, so schwimmt es mit kreisender Bewegung auf der Oberfläche; der entwickelte Wasserstoff wird jedoch nicht entzündet. Verhindert man aber die Bewegung des Natriums, indem man es auf einer Stelle festhält, so erreicht die durch die Reaction freiwerdende Wärme die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs, und es tritt, wie beim Kalium, eine Flamme auf.

Das **Natriumoxyd** Na_2O und das **Natriumsuboxyd** Na_4O sind den entsprechenden Kaliumverbindungen sehr ähnlich.

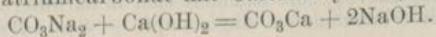
Natriumsuperoxyd Na_2O_2 , wird neuerdings als Bleichmittel in den Handel gebracht. Man stellt es durch Erhitzen von Natrium in einem Strom trockener Luft unter Anwendung von Aluminiumgefässen und Temperaturen unter 300° dar. Es ist ein weisses Pulver, das schwerer wie Aetznatron schmilzt und erst bei hoher Temperatur Sauerstoff abgibt. Mit Wasser zersetzt es sich zu Aetznatron und Sauerstoff, der unter Aufkochen entweicht. Mit Eiswasser dagegen liefert es eine Lösung, die neben Natronhydrat Wasserstoffsuperoxyd enthält. Bei vorsichtigem Verdunsten krystallisiren daraus Hydrate des Natriumsuperoxyds. Durch wasserfreie Säure scheint es unter Bildung eines eigenthümlichen Hydrats zersetzt zu werden: $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{NaO}_2\text{H}$, dem vielleicht die Formel $\text{Na}_2\text{O}_2\text{H}$ zukommt. Auf viele organische Substanzen wirkt Natriumsuperoxyd unter Feuerscheinung und Abscheidung von Kohle. In der Glühhitze ist es allen anderen Oxydationsmitteln an kraftvoller Wirkung überlegen (1 Th. Substanz, 2 Th. Soda, 4 Th. Natriumsuperoxyd).

Beim Erhitzen mit Wasserstoff wird das Natriumoxyd, ähnlich dem Kaliumoxyd (S. 319), zersetzt, unter Ausscheidung von metallischem Natrium und Bildung von Natriumhydroxyd, dessen Bildungswärme grösser ist als die des Natriumoxydes (S. 316). In entsprechender Weise wird das Natriumoxyd beim Erhitzen auf 290–310° durch Kohlenoxyd zerlegt:



Hiermit stimmt überein, dass die Bildungswärme des Natriumcarbonates (271,2 C.) grösser ist als diejenige von $2\text{Na}_2\text{O}$ ($2 \times 100,2$ C.) und CO (30,1 C.). Mit Kohlendioxyd CO_2 verbindet sich Natriumoxyd bei etwa 400° unter Erglühen zu Natriumcarbonat: $(\text{Na}_2\text{O}, \text{CO}_2) = 74,1$ C.

Natriumhydroxyd NaOH , **Natronhydrat** oder **Aetznatron**, wird, ähnlich dem Kaliumhydroxyd, durch Kochen einer Lösung von Natriumcarbonat mit Calciumhydroxyd erhalten:



Man gewinnt es auch direct bei der Sodafabrikation, indem man der Sodaschmelze etwas mehr Kohle zufügt; oder durch Elektrolyse von Chlornatrium (vgl. Soda).

Das nach dem Schmelzen erstarrte Natriumhydroxyd bildet eine weisse strahlig krystallinische Masse und gleicht dem Aetzkali. An der Luft zieht es Wasser an, wird feucht und bedeckt sich durch Kohlendioxydaufnahme mit einer weissen Schicht von Natriumcarbonat (Aetzkali zerfliesst an der Luft vollständig, da das Kaliumcarbonat ebenfalls zerfliesslich ist). Die wässrige Lösung, Natronlauge genannt, gleicht ganz der Kalilauge. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich bei 0° Krystalle ($\text{NaOH} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) aus, die bei 6° schmelzen.

Chlornatrium NaCl , Kochsalz, ist in der Natur sehr verbreitet. Es findet sich fast überall im Erdboden und in den natürlichen Wässern; im Meerwasser ist es zu 2,7—3,2 Procent enthalten. Als **Steinsalz** bildet es in vielen Gegenden mächtige Ablagerungen — so namentlich bei Stassfurt und bei Wieliczka in Galizien.

Aus dem Meerwasser wird das Chlornatrium in warmen Gegenden, an den Küsten des Mittelländischen Meeres, nach folgendem Verfahren gewonnen. Man lässt zur Zeit der Flut Meerwasser in weite flache Bassins (Salzgärten) fliessen, worin es unter dem Einfluss der Sonnenwärme verdunstet; die Gewinnung beschränkt sich daher auf die warme Jahreszeit. Nach genügender Concentrirung scheidet sich zuerst fast reines Chlornatrium aus, das gesondert gesammelt wird. Später krystallisirt ein Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat, zuletzt Chlorkalium, Chlormagnesium und einige andere Salze (darunter Jod- und Bromkalium), deren Trennung in einigen Gegenden einen besonderen Industriezweig bildet. In kalten Gegenden, wie in Norwegen und am Weissen Meer, benutzt man zur Salzgewinnung aus dem Meerwasser die Winterkälte. Beim Frieren des Meerwassers, wie auch anderer Lösungen, scheidet sich fast reines Eis aus; die angereicherte Chlornatriumlösung wird dann versotten.

Die Steinsalzgewinnung wird entweder hüttenmännisch in Schächten betrieben, oder aber, wenn die Lager weniger mächtig und mit anderen Gesteinsarten durchmengt sind, vermittelt eines Auslaageverfahrens bewerkstelligt. Man treibt dazu Bohrlöcher in die Erde und lässt in sie, oder auch in schon gebildete Höhlungen, Wasser fliessen. Wenn das Wasser sich mit Chlornatrium gesättigt hat, wird es durch Pumpen an die Erdoberfläche gefördert und die Salzsoole dann weiter verarbeitet. In vielen Gegenden, namentlich in Reichenhall in Bayern, fliessen aus der Erde natürliche Salz- oder Soolquellen. Die Concentrirung der nicht gesättigten Soolen geschieht anfangs auf den sogenannten Gradirhäusern. Es sind das lange, aus Balken aufgeführte Gerüste, die mit Dornenreisig gefüllt sind. Lässt man die Salzsoole darauf fliessen, so verbreitet sie sich auf dem Reisig und verdunstet beim Herunterfliessen; die angereicherte Soole sammelt sich in darunterliegenden Bassins und wird dann in Flammenöfen eingedampft — **Sudsalz**.

Das Chlornatrium krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen Würfeln vom specif. Gewicht 2,13, die sich bei langsamer Ausscheidung zu hohlen vierseitigen Pyramiden zusammenlegen. Es schmilzt bei 815° und verdampft in der Weissglühhitze. In heissem Wasser ist es nicht viel löslicher als in kaltem; 100 Theile Wasser lösen bei 0° 36 Theile, bei 100° 39 Theile Kochsalz. Die gesättigte Lösung enthält daher ungefähr 26 Procent Chlornatrium. Kühlt man die gesättigte Lösung unter -10° ab, so scheiden sich grosse monokline Tafeln von der Zusammensetzung $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ aus, die bei 0° das Wasser verlieren und in Würfel zerfallen.

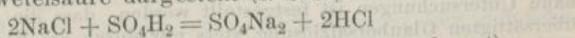
Das gewöhnliche Kochsalz enthält meistens eine geringe Menge von Magnesiumsalzen und wird deshalb an der Luft feucht; das ganz reine Chlornatrium ist nicht hygroskopisch. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle, indem mechanisch eingeschlossenes Wasser entweicht.

Bromnatrium und **Jodnatrium** krystallisiren aus wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekülen Wasser, das sie bei 30° wieder verlieren; über 30° scheiden sie sich wasserfrei in Würfeln aus. Bromnatrium schmilzt bei 757° , Jodnatrium bei 661° ; das erste ist in Alkohol schwer, das zweite leicht löslich.

Natriumchlorat ClO_3Na und **Natriumhyperchlorat** ClO_4Na sind bedeutend leichter in Wasser löslich, als die entsprechenden Kaliumsalze.

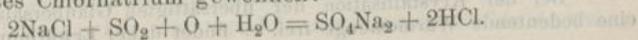
Natriumjodat JO_3Na wird ähnlich dem Kaliumjodat erhalten und krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Molekülen Wasser in seidenglänzenden Nadeln. Leitet man durch die erwärmte Lösung von Natriumjodat in Natronlauge Chlorgas, so krystallisirt beim Erkalten das Hyperjodat $\text{JO} \begin{cases} (\text{ONa})_2 \\ (\text{OH})_3 \end{cases}$ (vgl. S. 203) aus, das durch Auflösen in Salpetersäure in das normale Salz $\text{JO}_4\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$ übergeführt werden kann.

Natriumsulfat SO_4Na_2 , schwefelsaures Natrium (*Natrium sulfuricum*), krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Krystallwasser und heisst dann Glaubersalz (*Sal mirabile Glauberi*). Natriumsulfat findet sich in vielen Mineralwässern, und kommt, mit oder ohne Krystallwasser, in grossen Ablagerungen vor — namentlich in Spanien. Man erhält es als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Chlornatrium aus Meerwasser und Salzsoole. In grossen Mengen wird es fabrikmässig durch Erhitzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure dargestellt (s. S. 61):

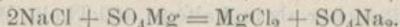


und dient dann zur Darstellung der Soda (Natriumcarbonat).

Ferner wird es, nach dem Verfahren von Hargreaves, durch Leiten von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf über stark erhitztes Chlornatrium gewonnen:



In neuerer Zeit wird das Natriumsulfat auch durch Umsetzung von Chlornatrium mit Magnesiumsulfat in der Winterkälte erhalten — ein Verfahren, das namentlich in Stassfurt, wo grosse Mengen von Magnesiumsulfat (Kieserit) vorkommen, ausgeführt wird:



Das Natriumsulfat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser in grossen, farblosen, monoklinen Prismen, welche an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Erhitzt man das Salz auf 33° , so schmilzt es in seinem Krystallwasser; beim weiteren Erhitzen verliert es allmählich alles Wasser, wird dann fest und schmilzt wieder bei 863° .

Das Glaubersalz ($\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$) zeigt gegen Wasser folgendes bemerkenswerthe Verhalten (vergl. S. 310): 100 Theile Wasser lösen bei 0° 12 Theile, bei 18° 48 Theile, bei 25° 100 Theile, bei 30° 200 Theile, bei 33° 327 Theile des wasserhaltigen Salzes. Bei 33° ist die Löslichkeit am grössten; bei weiterer Zunahme der Temperatur nimmt sie allmählich ab: bei 50° lösen 100 Theile Wasser nur noch 263 Theile, bei 100° 238 Theile des Salzes. Während gewöhnlich die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, zeigt somit das Glaubersalz ein abweichendes Verhalten. Dies erklärt sich durch den Zerfall des Hydrates $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ in Wasser und das wasserfreie Salz SO_4Na_2 , der über 33° auch in wässriger Lösung stattfindet; das wasserfreie Salz aber ist in Wasser weniger löslich wie das Hydrat. Die Zersetzung findet aber nicht auf einmal, sondern nur allmählich, mit steigender Temperatur statt, weshalb auch die Menge des gelösten Salzes allmählich abnimmt. Es liegt somit hier der Fall einer Dissociation in wässriger Lösung vor (vgl. S. 216). Die bei 33° gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen und aus ihr scheidet sich ein Theil des gelösten Salzes im wasserfreien oder wasserärmeren Zustande in Gestalt kleiner rhombischer Octaëder aus.

Lässt man die bei 33° gesättigte Lösung von Glaubersalz bis zur gewöhnlichen Temperatur und selbst noch mehr erkalten, so findet nicht die geringste Krystallauscheidung statt, obgleich das Salz bei niedrigeren Temperaturen bedeutend weniger löslich ist, als bei 33° . Derartige übersättigte Lösungen bilden auch viele anderen Salze, obgleich weniger auffällig als das Glaubersalz. Man kann die übersättigte Lösung des Glaubersalzes schwenken und schütteln, ohne dass Krystallisation erfolgt. Wenn man aber in die Lösung einen Glasstab oder einen anderen festen Körper eintaucht, so erstarrt die ganze Masse plötzlich zu einem Krystallbrei von Glaubersalz. Aehnlich wirken auch die in der Luft schwebenden Staubtheilchen; man muss daher, um die übersättigte Lösung zu erhalten, das Gefäss mit einem Kork- oder Baumwollstopfen schliessen. Durch genaue Untersuchungen ist festgestellt worden, dass die Krystallisation der übersättigten Glaubersalzlösung stets nur durch die Berührung mit schon fertig gebildeten Glaubersalzkristallen hervorgerufen wird. Dieselben müssen daher überall in der Luft vorhanden sein, weil nur mit Luft in Berührung gewesene und nicht gereinigte feste Körper die Krystallisation bewirken.

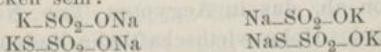
Bei der Krystallisation der übersättigten Glaubersalzlösung wird eine bedeutende Wärmemenge frei, es findet daher Erwärmung der Masse

statt. Dies beruht darauf, dass die latente Wärme aller Körper im flüssigen Zustande grösser ist, als im festen. Bei 10° scheiden sich zuweilen aus der übersättigten Glaubersalzlösung durchsichtige Krystalle $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ aus. An der Luft und in Berührung mit festen Körpern zerfallen diese Krystalle in wasserfreies Natriumsulfat und in Glaubersalz.

Das Glaubersalz wird in der Medicin als abführendes Mittel gebraucht und findet auch in der Technik eine ausgedehnte Verwendung, namentlich zur Glasbereitung und zur Darstellung von Soda.

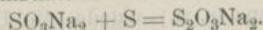
Das primäre oder saure Natriumsulfat SO_3NaH , saures schwefelsaures Natrium, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das neutrale Salz oder auf Chlornatrium erhalten ($\text{NaCl} + \text{SO}_3\text{H}_2 = \text{SO}_3\text{NaH} + \text{HCl}$). Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol. Wasser und verhält sich dem Kaliumsalz ganz ähnlich.

Die Natriumsalze der schwefligen Säure werden durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösungen von Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat erhalten. Das **secundäre Sulfit** SO_3Na_2 krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $7\text{H}_2\text{O}$; bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd, oder beim Erwärmen der Lösung scheidet es sich wasserfrei aus. Das **primäre Sulfit** SO_3NaH bildet kleine leicht lösliche Prismen, giebt an der Luft Schwefeldioxyd ab und oxydirt sich zu Natriumsulfat. Nach Schwicker liefert es bei der Neutralisation mit kohlensaurem Kalium gelbe, undeutliche Krystalle eines **Natriumkaliumsulfits** $\text{SO}_3\text{NaK} + \text{H}_2\text{O}$. Aus dem primären Kaliumsulfite entsteht dagegen bei Neutralisation mit Soda ein Salz $\text{SO}_3\text{NaK} + 2\text{H}_2\text{O}$ in harten, gelblichen Krystallen, das mit organischen Jodiden andere Verbindungen liefert, wie das erste, mit diesem also — abgesehen vom Krystallwasser — isomer ist. Durch Aufnahme von Schwefel bilden sich aus ihnen auch zwei isomere Natriumkaliumhyposulfite $\text{S}_2\text{O}_3\text{NaK}$. Die Constitution dieser Salze würde durch nachfolgende Formeln auszudrücken sein:



[Berl. Ber. (1889) 22, 1728; vergl. S. 208 u. 223].

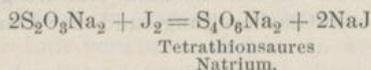
Natriumhyposulfit $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, **Natriumthiosulfat**, unterschwefligsaures Natrium (s. S. 221) wird durch Kochen der wässrigen Lösung von neutralem Natriumsulfite mit Schwefelblumen dargestellt:



In der Technik gewinnt man es auch als Nebenprodukt bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen. Es krystallisirt mit $5\text{H}_2\text{O}$ in grossen monoklinen Prismen, löst sich sehr leicht in Wasser und ist an der Luft etwas zerfliesslich. Bei 56° schmilzt es im Krystallwasser, verliert bis 100° alles Wasser und zersetzt sich beim weitem Erhitzen in SO_4Na_2 und Na_2S_5 ; erhitzt man das trockene Salz an der Luft, so verbrennt das Polysulfid mit bläulicher Flamme. Die wässrige Lösung wird durch Säuren unter

Ausscheidung von Schwefeldioxyd und Schwefel zersetzt (vergl. S. 221): $S_2O_3Na_2 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S + H_2O$.

Aehnlich dem Natriumsulfat, vermag es leicht übersättigte Lösungen zu bilden. Das Natriumhyposulfit dient als stark reducirendes Mittel; Chlor, Brom und Jod führt es in die entsprechenden Haloïdsalze über (s. S. 223):



Die Lösung von Jod wird daher durch Natriumhyposulfit sogleich entfärbt. Chlor wirkt ganz anders: es bilden sich Chlornatrium und Schwefelsäure. Auf dieser Reaction beruht auch die Anwendung des Natriumhyposulfits als Antichlor bei der Chlorbleiche, um das überschüssige Chlor, das die Gewebe zerstören würde, zu entfernen. In Folge seiner Eigenschaft, die Halogenverbindungen des Silbers zu lösen, findet es auch in der Photographie Anwendung.

Natriumcarbonat oder **Soda** CO_3Na_2 , kohlenaures Natrium. Dieses für die Technik ausserordentlich wichtige Salz wird auf drei Arten gewonnen: I) als natürliche Soda; II) aus Pflanzenaschen; III) auf chemischem Wege.

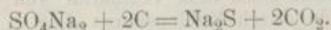
I) **Natürliche Soda** wittert aus vulkanischen Gesteinen, in der heissen Jahreszeit aus dem Erdboden in einigen Gegenden Ungarns, Asiens, Afrikas aus; sie findet sich als Bestandtheil vieler Mineralquellen, z. B. der Karlsbader; in den sog. Natronsee'n Aegyptens, Centralafrikas, der Ebenen längs des kaspischen und des schwarzen Meeres, Californiens. Aus diesen See'n setzt sich ein Salz von der Formel $CO_3Na_2 + CO_3NaH + 2H_2O$, das vierdrittel kohlenaure Natron ab, das in Aegypten *Tro-Na*, in Columbien *Urao* genannt wird. Hohe wirthschaftliche Bedeutung besitzt nur das Vorkommen von Owen's Lake, Inyo County, Calif., aus dessen Wasser ganz ausserordentlich grosse Mengen recht reiner Soda durch einen einfachen Krystallisationsprocess gewonnen werden können.

II) **Soda aus Pflanzenasche**. Vor der Ausbildung des Leblanc'schen Verfahrens (s. u.) wurde die Hauptmenge der Soda aus der Asche von See- und Strandpflanzen (*Chenopodium*, *Salsola*, *Atriplex*, *Salicornia* u. a.) dargestellt, die aus dem Meere oder dem Boden vorwiegend Natriumsalze aufnehmen, während die Landpflanzen Kaliumsalze bevorzugen, und daher in ihrer Asche Kaliumcarbonat enthalten ist. Besonders in Südfrankreich und in Spanien wurden und werden auch noch zu diesem Zwecke Strandpflanzen angebaut [Barilla- oder Alicantesoda, Spanien; Salicor von Narbonne; Blanquette von Aigues-mortes; aus Tangen: Varecsoda in der

Bretagne und Normandie; Kelp in Grossbritannien; die spanische Soda war durch hohen Gehalt an Natriumcarbonat ausgezeichnet und beherrschte den Markt lange Zeit hindurch völlig]. In der Jetztzeit besitzt die Soda aus Pflanzenasche nur noch eine ganz örtliche Bedeutung.

III) Auf chemischem Wege wird die Soda fast ausschliesslich aus Chlornatrium dargestellt. Es kommen drei Verfahren in Betracht: 1) das 1794 von Leblanc aufgefundenene, 2) das Ammoniak soda-verfahren, 3) das der neuesten Zeit angehörende elektrolytische. Diesen schliesst sich an 4) das Kryolithsodaverfahren.

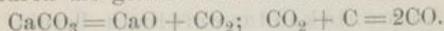
1) Nach dem Leblanc'schen Verfahren wird zunächst Chlornatrium durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt (Seite 60 u. 61; 333). Das trockene Natriumsulfat wird dann mit Kohle und Kalkstein oder Kreide (Calciumcarbonat) gemengt und in Flammenöfen geglüht. Bei der hierbei stattfindenden Umsetzung lassen sich zwei Hauptphasen unterscheiden. Zuerst reducirt die Kohle das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium:



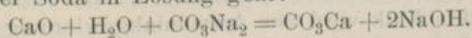
Das Schwefelnatrium setzt sich dann mit dem Calciumcarbonat zu Schwefelcalcium und kohlensaurem Natrium um:



Zugleich wird durch die hohe Temperatur ein Theil des Calciumcarbonats zu Calciumoxyd und Kohlendioxyd zersetzt; das Kohlendioxyd wird durch die glühenden Kohlen zu Kohlenoxyd reducirt:



Das Auftreten der blauen Kohlenoxydflammen, der sog. Kerzen, bezeichnet das Ende der Einwirkung. Als Hauptproducte der Sodaschmelze, die neuerdings in sog. Revolveröfen mit drehbaren Cylindern ausgeführt wird, erhält man daher Natriumcarbonat und Calciumsulfid, gemengt mit wechselnden Mengen von Calciumcarbonat, Aetzkalk und fremden Stoffen. Dieses geschmolzene Gemenge wird als Rohsoda bezeichnet. Die Rohsoda wird in besonders gebauten Apparaten mit kaltem Wasser systematisch ausgelaugt. Hierbei bleiben Calciumsulfid, Calciumcarbonat und ein Theil der fremden Körper zurück — der Sodarückstand. Während des Auslaugens wirkt der in der Rohsoda enthaltene Aetzkalk zum Theil auf das kohlensaure Natrium unter Vermittelung von Wasser ein; hierdurch bildet sich kohlensaures Calcium und Natronhydrat, das mit der Soda in Lösung geht:

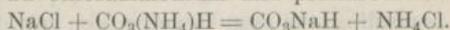


[Indem man der Sodaschmelze von Anfang an mehr Kohle zusetzt, stark erhitzt und die Rohsoda mit heissem Wasser auszieht, kann

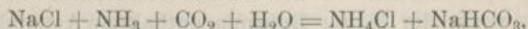
nach dem Leblanc-Verfahren direct Aetznatron dargestellt werden]. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich aus der heissen Flüssigkeit Soda als krystallinisches Pulver (Sodamehl $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) ab; es wird aus der Flüssigkeit entfernt, während neue Lauge hinzuffliesst u. s. f. In der Mutterlauge, der sog. Rothlauge, ist schliesslich vorzugsweise Aetznatron und Schwefelnatrium enthalten. Das Sodamehl wird durch Schleudern von der Mutterlauge befreit, getrocknet und calcinirt — calcinirte Soda. Zur weiteren Reinigung wird es aus Wasser umkrystallisirt; es scheiden sich grosse durchsichtige Krystalle von der Formel $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ aus — krystallisirte Soda.

Die Nebenproducte der Sodadarstellung — die Salzsäure und die Sodarückstände — müssen von den Fabriken, um die Concurrenz bestehen zu können, möglichst vollständig ausgewerthet werden. Zu dem Zwecke wird die Salzsäure nach den S. 51 u. 52 erwähnten Verfahren in Chlor bez. in Bleichkalk (s. d.) übergeführt, und aus den Sodarückständen der Schwefel nach verschiedenen Methoden in nutzbarer Form abgeschieden. Neuerdings zersetzt man nach dem Verfahren von Chance-Claus die frischen Sodarückstände durch Kohlensäure: $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ und verbrennt den hierbei entwickelten Schwefelwasserstoff entweder unter beschränkter Luftzufuhr, wodurch sich Schwefel abscheidet; $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$, oder durch überschüssige Luft, wobei schweflige Säure entsteht: $\text{H}_2\text{S} + 3\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$; die schweflige Säure wird in die Bleikammer geleitet (s. S. 212). Auf diese Weise werden in Grossbritannien jährlich über 40 000 Tonnen (à 1000 kg) Schwefel wiedergewonnen (regenerirter Schwefel).

2) Das Ammoniaksofaverfahren beruht auf der Umsetzung einer conc. Lösung von Chlornatrium mit primärem Ammoniumcarbonat zu Chlorammonium und primärem Natriumcarbonat:



Die Umsetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur; das in Wasser schwer lösliche saure kohlensaure Natrium scheidet sich aus und wird durch Erhitzen in Soda verwandelt: $2\text{CO}_3\text{NaH} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Das Chlorammonium bleibt in Lösung; durch Kalk wird aus ihm wieder Ammoniak zurückgewonnen. In der Technik leitet man in eine mit Ammoniak gesättigte conc. Kochsalzlösung Kohlensäure unter Druck ein:



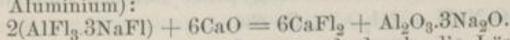
wobei man die Temperatur nicht über 40° steigen lässt. Die Kohlensäure stellt man durch Brennen von Kalkstein her; beim Erhitzen des Bicarbonats erhält man sie zur Hälfte wieder. Der aus dem Kalkstein erbrannte Kalk wird zur Ammoniakgewinnung aus dem Chlorammonium verwendet. Die Rohstoffe der Ammoniaksofafabrik sind demnach Kochsalz und Kalkstein, die unter Vermittlung von

Ammoniaksalzen in Soda und Calciumchlorid (s. S. 52) umgesetzt werden*). Die apparat-technischen Schwierigkeiten, die der Ausbreitung dieses chemisch sehr einfachen Verfahrens entgegen standen, sind, seit 1866, besonders durch E. Solvay völlig überwunden worden, so dass gegenwärtig schon über fünf Sechstel aller in Deutschland fabricirten Soda „Ammoniaksoda“ ist.

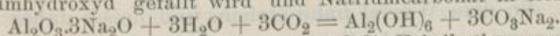
3) Nachdem das seit einem Jahrhundert geübte und fortwährend vervollkommnete Leblanc'sche Verfahren durch den Ammoniaksodaprocess einen grossen Theil seiner Bedeutung verloren hat, entsteht auch diesem in der neuesten Zeit ein gefährlicher Nebenbuhler in der elektrolytischen Gewinnung von Aetzalkalien, Alkalicarbonaten, Chlor und Kaliumchlorat (vergl. S. 320). Eine wässrige Kochsalzlösung liefert bei der Elektrolyse an der Anode Chlor, an der Kathode Natrium, das sich mit Wasser sofort zu Wasserstoff und Aetznatron umsetzt. Das freie Chlor würde mit dem Aetznatron Chlornatrium und, bei gewöhnlicher Temperatur, unterchlorigsaures Salz, bei höherer Temperatur chlorsaures Salz bilden (s. S. 198 u. 200), wenn nicht die Kathoden- und Anodenflüssigkeit durch eine poröse Scheidewand getrennt wären. In der Construction dieser Scheidewand, ferner darin, dass wir kein Material kennen, das nicht allmählich, wenn es hierbei als Anode dient, zerstört wird, lagen Schwierigkeiten für die technische Verwendung dieses Processes, die indessen jetzt in der Hauptsache überwunden sind. Das Natron wird entweder als solches gewonnen oder durch Zuleiten von Kohlensäure als schwer lösliches Natriumbicarbonat abgeschieden. Das Chlor kommt entweder als solches, verflüssigt, in den Handel, oder wird direct auf Chlorkalk verarbeitet.

Wenn die Zersetzungszelle in dem Kathodenraum nur Wasser, in dem der Anode nur Kochsalzlösung enthält, so wandert fast ausschliesslich Natrium bez. Natron durch die poröse Scheidewand zur Kathode, an dieser sammelt sich also eine schon ziemlich reine Lösung von Natron an.

4) Auch aus dem Mineral Kryolith, einer Verbindung von Fluoraluminium mit Fluornatrium $\text{AlFl}_3 \cdot 3\text{NaFl}$, die in Grönland in grossen Ablagerungen vorkommt, wird Soda gewonnen. Der gepulverte Kryolith wird mit gebranntem Kalk (oder Kreide) innig gemengt und geglüht: es bilden sich unlösliches Fluorcalcium und eine in Wasser leicht lösliche Verbindung von Aluminiumoxyd mit Natriumoxyd, die Natriumaluminat genannt wird (vergl. Aluminium):



Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und durch die Lösung Kohlendioxyd, das beim Brennen des Kalkes gewonnen wird, geleitet, wobei Aluminiumhydroxyd gefällt wird und Natriumcarbonat in Lösung übergeht:

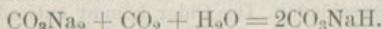


Gegenwärtig hat jedoch in Deutschland die Fabrikation von Soda und Thonerde aus Kryolith fast ganz aufgehört; dagegen ist sie von grosser Bedeutung für Nordamerika, von wo aus die grönländischen unerschöpflichen Kryolithminen von Ivigtak am Arksukfjörd ausgebeutet werden. Das Calciumfluorid findet in der Glas- und Porcellanindustrie Verwendung; das Aluminiumoxyd wird auf Alaun, Sulfat oder Metall verarbeitet.

*) An Stelle von Kalkstein und Kalk wird auch Magnesit und Magnesia verwendet.

Das Natriumcarbonat krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser ($\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$) in grossen monoklinen Prismen, die an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Es schmilzt bei 50° in seinem Krystallwasser und scheidet beim weiteren Erhitzen ein pulverförmiges Hydrat $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ aus, das in trockener Luft 1 Mol. H_2O und bei 100° alles Wasser verliert. Bei $30-50^\circ$ krystallisiren aus der wässerigen Lösung rhombische Prismen von der Zusammensetzung $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Das wasserfreie Salz zieht aus der Luft Wasser an, ohne aber zu zerfliessen. Bei 850° schmilzt es; es verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 15 Theile, bei 38° 138 Theile des trockenen Salzes. Bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit eine geringere, was, wie beim Natriumsulfat, durch die Bildung weniger löslicher niedrigerer Hydrate bedingt wird. Das Natriumcarbonat besitzt stark alkalische Reaction; Säuren entwickeln aus ihm Kohlendioxydgas.

Das primäre Natriumcarbonat CO_3NaH , gewöhnlich doppelt kohlen-saures Natron oder *Natrium bicarbonicum* genannt, entsteht durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf das wasserhaltige secundäre Natriumcarbonat:



Es krystallisirt ohne Wasser in kleinen monoklinen Tafeln, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10–11 Theilen Wasser und besitzt schwach alkalische Reaction. Beim Erhitzen und beim Kochen der Lösung geht es unter Verlust von Kohlendioxyd in das secundäre Carbonat über. Das trockene Salz wird schon unter 100° rasch zersetzt. Beim raschen Eindampfen der Lösung scheidet sich kleine monokline Prismen des sogenannten anderthalbfach-kohlen-sauren Natriums $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 2\text{CO}_3\text{NaH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ab. Das Salz aus den Natronsee'n Ungarns und Aegyptens hat die Zusammensetzung $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{NaH} + 2\text{H}_2\text{O}$ (s. S. 336).

Natriumnitrat NO_3Na , salpetersaures Natrium, **Chilisalpeter**, kommt in grossen Ablagerungen in Chile vor. Es krystallisirt in Rhomboëdern, die dem Würfel nahe stehen, und heisst daher auch cubischer Salpeter. Schmilzt gegen 318° . In Wasser ist es etwas leichter löslich als der Kalisalpeter. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und ist daher zur Schiesspulverbereitung nicht geeignet. Im Uebrigen verhält es sich dem Kaliumnitrat ganz ähnlich. Es dient hauptsächlich zur Darstellung von Salpetersäure und namentlich von Kalisalpeter (S. 325).

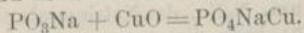
Natriumnitrit NO_2Na , salpetrigsaures Natrium, wird ähnlich wie Kaliumnitrit (S. 325) durch Erhitzen von Natriumnitrat und Blei,

Eisen oder Graphit gewonnen. Es krystallisirt leichter als Kaliumnitrit und zerfliesst nicht an der Luft. In den Handel kommt es geschmolzen oder in Form kleiner farbloser Krystalle mit einem Gehalt von 93–98% NO_2Na ; in der Farbenindustrie findet es zur Darstellung der Azoverbindungen ausgedehnte Anwendung.

Natriumphosphate. Die Natriumsalze der Phosphorsäure sind weniger löslich und krystallisiren besser als die Kaliumsalze. Das Trinatriumphosphat PO_4Na_3 wird durch Sättigen von 1 Mol. Phosphorsäure mit 3 Mol. Natriumhydroxyd erhalten und krystallisirt mit 12 Mol. Wasser in sechsseitigen Prismen. Es reagirt stark alkalisch, absorbirt an der Luft Kohlendioxyd und verwandelt sich in das secundäre Salz.

Dinatriumphosphat $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ ist von den Natriumphosphaten das beständigste und wird daher gewöhnlich im Laboratorium gebraucht (gew. phosphors. Natrium). Man gewinnt es durch Sättigen von Phosphorsäure mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction, oder, im Grossen, durch Zersetzung von Knochenasche (Tricalciumphosphat) mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure und Fällen des Kalks aus dem Dicalciumphosphat mit Soda. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $12\text{H}_2\text{O}$ in grossen monoklinen Prismen, die an der Luft schnell verwittern. Aus über 30° warmen Lösungen scheidet es sich mit $7\text{H}_2\text{O}$ in nicht verwitternden Krystallen aus. Es löst sich in 4 bis 5 Theilen Wasser und zeigt schwach alkalische Reaction. Die Lösung absorbirt reichlich Kohlendioxyd, ohne sich aber dadurch zu verändern. Beim Erhitzen verliert es Wasser, schmilzt gegen 300° und verwandelt sich in Natriumpyrophosphat $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, das mit $10\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt und beim Kochen mit Salpetersäure in primäres Natriumphosphat übergeht.

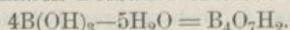
Das primäre oder Mononatriumphosphat PO_4NaH_2 krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und zeigt saure Reaction. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser; bei 200° geht es in Dinatriumpyrophosphat $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2$ über, welches bei 240° Natriummetaphosphat PO_3Na bildet: $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 = 2\text{PO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Je nach den Bedingungen des Schmelzens und Abkühlens erhält man verschiedene Modificationen des Natriummetaphosphats, die wahrscheinlich polymer sind, entsprechend den Formeln $\text{P}_2\text{O}_6\text{Na}_2$, $\text{P}_3\text{O}_9\text{Na}_3$ u. s. w., vergl. S. 245. Schmilzt man Metalloxyde mit Natriummetaphosphat, so lösen sie sich auf und es entstehen Salze der Orthophosphorsäure, z. B.:



Man erhält so mit verschiedenen Metallen charakteristisch gefärbte Gläser (Phosphorsalzperlen), die bei Löthrohrversuchen zum Nachweis der betr. Metalle dienen.

Die Salze der Arsensäure entsprechen denen der Phosphorsäure. Von den antimon-sauren Salzen sei das Dinatriumpyroantimoniat $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ erwähnt, das in kaltem Wasser unlöslich ist und daher aus löslichen Natriumsalzen durch Zusatz von Dikalium-pyroantimoniat gefällt wird.

Natriumborat, borsaures Natrium. Die normalen Salze der Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ und Metaborsäure $\text{BO}\cdot\text{OH}$ (vgl. Seite 277) sind wenig beständig. Die gewöhnlichen Borate der Alkalimetalle leiten sich von einer Tetraborsäure $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$ ab, die durch Condensation von 4 Molekülen der normalen Borsäure entsteht:



Das wichtigste unter diesen Salzen ist der Borax. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt er mit 10 Mol. Wasser in grossen monoklinen Prismen: $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Er setzt sich aus einigen See'n Thibets ab, von wo er früher unter dem Namen *Tinkal* eingeführt wurde. Gegenwärtig stellt man ihn künstlich durch Kochen oder Schmelzen von Borsäure mit Natriumcarbonat dar. Die Krystalle lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 14 Theilen, bei 100° in $\frac{1}{2}$ Theil Wasser; die Lösung besitzt schwach alkalische Reaction. Aus der concentrirten auf 70° erwärmten Lösung scheiden sich rhomboëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ aus — früher octaëdrischer Borax genannt. Beim Erhitzen blähen sich beide Salze stark auf, verlieren Wasser und bilden eine weisse poröse Masse (gebrannter Borax), die bei 880° zu einer durchsichtigen glasartigen Masse $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$ zusammenschmilzt. Sie löst beim Schmelzen viele Metalloxyde auf und bildet mit ihnen durchsichtige Gläser (Boraxperlen), häufig von charakteristischer Färbung; so geben Kupfersalze ein blaues, Chromoxydsalze ein grünes Glas. Daher dient das Boraxglas bei Löhthrohrversuchen zum Nachweis einiger Metalle. Auf der Eigenschaft, Metalloxyde aufzulösen, beruht auch die Anwendung von Borax zum Zusammenschmelzen und Löhnen von Metallen.

Natriumsilicat, Natron-Wasserglas, ist dem Kaliumsilicat ganz ähnlich und wird am einfachsten durch Schmelzen von Quarzsand mit Natriumsulfat und Kohle erhalten.

Die Schwefelverbindungen des Natriums entsprechen gleichfalls völlig denen des Kaliums (s. S. 328).

Stickstoffnatrium, N_3Na , das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H (vgl. S. 148), kann direct aus organischen Derivaten des Azonids, aber auch durch Neutralisation der freien Säure oder durch Zersetzen des Ammoniaksalzes mit Natronlauge erhalten werden. Es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren oder durch Alkohol aus der wässrigen

Lösung fällen. Seine Lösung reagirt schwach alkalisch und schmeckt sehr salzig. Es explodirt nicht durch Schlag, wohl aber beim Erhitzen [Curtius, Berl. Ber. 24 (1891), 3346]. Sehr leicht lässt es sich nach W. Wislicenus durch Erhitzen von Natriumamid (vgl. S. 329) in einem Strom von Stickoxydul auf 150–250° darstellen: $\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Das hierbei auftretende Wasser zersetzt einen Theil des Natriumamids zu Natriumoxydhydrat und Ammoniak: $\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NH}_3$ [Berl. Ber. 25 (1892), 2084; vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 6 (1894), 38].

Erkennung der Natriumverbindungen. Fast alle Natriumsalze sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des Natriumpyroantimoniats $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2$, das aus Lösungen der Natriumsalze durch Kaliumpyroantimoniat gefällt wird und daher zum Nachweis von Natriumsalzen dienen kann. Bringt man Natriumverbindungen in die nicht leuchtende Gasflamme, so wird sie lebhaft gelb gefärbt. Das Spectrum der Natriumflamme ist durch eine sehr helle gelbe Linie gekennzeichnet, die sich bei starker Dispersion in zwei Linien spaltet (vgl. Spectralanalyse).

Lithium.

Li = 7,0.

Das Lithium kommt in der Natur nur in sehr geringer Menge vor, ist aber ziemlich verbreitet. Es findet sich in einigen Mineralquellen und in vielen Pflanzenaschen, namentlich in der des Tabaks und der Runkelrübe. Als zusammengesetztes Silicat kommt es im Lepidolith oder Lithionglimmer vor, als Phosphat (mit Eisen und Mangan) im Triphyllin und (mit Aluminium, Natrium und Fluor) im Amblygonit.

Das metallische Lithium wird aus dem Chlorlithium oder besser aus einem Gemenge gleicher Theile Chlorlithium und Chlorkalium, das leichter schmilzt, mittelst des galvanischen Stromes abgeschieden. Es stellt ein weiches, silberweisses Metall vor, das schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser zersetzt. Sein specif. Gew. beträgt 0,59; es ist das leichteste von allen Metallen; schwimmt selbst auf Steinöl; schmilzt bei 180° und brennt, an der Luft erhitzt, mit intensivem Lichte. Die Salze des Lithiums, jetzt fast nur noch aus Amblygonit dargestellt, sind denen des Natriums ähnlich, nähern sich aber auch schon denen des Magnesiums.

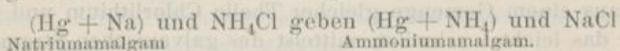
Chlorlithium LiCl krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei in regulären Octaedern, unter 10° aber mit 2 Mol. Wasser; es zerfließt an der Luft.

Lithiumphosphat $\text{PO}_4\text{Li}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und **Lithiumcarbonat** CO_3Li_2

sind in Wasser schwer löslich und werden daher aus den Lösungen der Lithiumsalze durch Natriumphosphat, resp. Natriumcarbonat gefällt. Bei starker Glühhitze verliert das Carbonat etwas Kohlendioxyd. In diesen beiden Salzen, und ebenso in dem Fluorlithium, das sich in Wasser wenig löst, nähert sich das Lithium den Metallen der zweiten Gruppe (vgl. S. 316). Die Lithiumverbindungen färben die Flamme carmoisinroth; das Spectrum derselben zeigt eine intensive rothe Linie.

Ammoniumverbindungen.

Wir sahen (S. 144), dass das Ammoniak sich direct mit den Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigt, die den Metallsalzen, besonders den Kaliumsalzen, sehr ähnlich und mit diesen meistens auch isomorph sind. Die einwerthige Gruppe NH_4 , die darin die Rolle eines Metalles spielt, heisst Ammonium; die Ammoniakverbindungen werden deshalb auch Ammoniumverbindungen genannt. Der Metall-Charakter der Gruppe NH_4 zeigt sich besonders in dem Ammoniumamalgam, das dem äusseren Aussehen nach dem Natrium- und Kaliumamalgam gleicht. Man erhält das Ammoniumamalgam durch Einwirkung eines galvanischen Stromes auf Chlorammonium NH_4Cl , indem man die negative Platinelektrode in die mit Quecksilber gefüllte Höhlung eines Salmiakstückchens taucht, das auf der positiven Elektrodenplatte steht. Es scheidet sich dann, ganz wie bei der Zersetzung des Chlorkaliums oder Chlornatriums, am negativen Pol das Metall — das Ammonium aus, das mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet. Man erhält das Amalgam auch, wenn man Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium übergiesst:



Das Ammoniumamalgam bildet eine sehr voluminöse Masse von metallischem Aussehen. Es ist sehr unbeständig und zersetzt sich schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

Indem es sich in Wasser löst, bildet das Ammoniak eine stark alkalische Lösung; es liegen jedoch keine Anhaltspunkte dafür vor, in der Lösung das Ammoniumhydroxyd ($NH_4.OH$) anzunehmen. Dagegen giebt es organische Abkömmlinge des Ammoniumhydroxyds, worin der Wasserstoff des Ammoniums durch Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt ist, so z. B. Tetramethylammoniumhydroxyd $N(CH_3)_4.OH$. Es sind dies dicke Flüssigkeiten, von stark alkalischer Reaction, im Verhalten dem Kalium- und Natriumhydroxyd sehr ähnlich.

Chlorammonium NH_4Cl , Salmiak, findet sich zuweilen in vulkanischen Gegenden. Es wurde früher durch trockene Destillation von Kameelmist gewonnen. (Vergl. S. 141.) Gegenwärtig stellt man es fast ausschliesslich durch Sättigen des in den Gasfabriken erhaltenen Ammoniakwassers mit Salzsäure dar. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in eisernen Gefässen erhitzt, wobei der Salmiak als compacte faserige Masse sublimirt. Er löst sich in 2,7 Theilen kalten und in 1 Theil siedenden Wassers, und krystallisirt aus der Lösung in kleinen, meist federartig gruppirten Octaëdern oder Würfeln von scharf salzigem Geschmack. Beim Erhitzen sublimirt das Chlorammonium ohne zu schmelzen, wobei es eine Dissociation in Ammoniak und Chlorwasserstoff erleidet, die sich beim Abkühlen wieder zu Salmiak vereinigen. Die Dissociation ist bei 350° vollständig; alsdann beträgt die Dampfdichte 13,3 ($H=1$), entsprechend der Dampfdichte eines Gemenges gleicher Moleküle NH_3 (8,5) und HCl (18,2). Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Chlorammonium beim Kochen seiner Lösung: Ammoniak entweicht, und die Lösung enthält etwas freie Salzsäure.

Ammoniumsulfat $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, schwefelsaures Ammonium, wird durch Sättigen des Ammoniakwassers der Gasfabriken mit Schwefelsäure gewonnen. Es krystallisirt wasserfrei in rhombischen Prismen, die in 2 Theilen kalten und 1 Theil heissen Wassers löslich sind. Es schmilzt bei 140° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Ammoniak, Stickstoff, Wasser und Ammoniumsulfid.

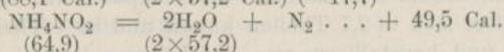
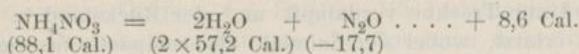
Ueberschwefelsaures Ammonium (s. S. 212 u. 324) $\text{S}_2\text{O}_8(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, durch Elektrolyse von schwefelsaurem Ammoniak erhalten, wird jetzt fabrikmässig dargestellt und kommt als Oxydationsmittel in den Handel. Es besteht aus leicht löslichen monoklinen Krystallen. Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung zersetzt es sich unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak, freier Schwefelsäure und Sauerstoff. Es dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Persulfate.

Ammoniumnitrat NO_3NH_4 , salpetersaures Ammonium, mit Kaliumnitrat isomorph, zerfliesst an der Luft. Es schmilzt bei 159° ; bei 170° beginnt die Zersetzung in Stickoxydul und Wasser; bei 240° wird sie stürmisch (s. S. 238).

Ammoniumnitrit NO_2NH_4 , salpetrigsaures Ammonium, findet sich in geringer Menge in der Luft. Es bildet sich bei der Einwirkung elektrischer Funken auf feuchte Luft und bei der Oxydation des Phosphors an der Luft. Man gewinnt es durch Sättigen von wässrigem Ammoniak mit salpetriger Säure [Zeitschrift f. anorg. Chem. 7 (1894) 34]. — in ganz reinem Zustande durch Zersetzen von Silber- oder Bleinitrit mit Chlorammonium oder Ammonium-

sulfat. Beim Erhitzen, besonders seiner conc. wässerigen Lösung, zersetzt es sich in Stickstoff und Wasser (Seite 130).

Die Zersetzung des Ammoniumnitrites und Ammoniumnitrates in Wasser und Stickstoff, resp. Stickoxydul sind beides exothermische Reactionen, die unter Wärmeentwicklung vor sich gehen:



In Folge dessen sind diese Zersetzungen keine Dissociationen, sondern erfolgen unabhängig vom Druck der entwickelten Gase; auch findet keine Rückbildung der Körper aus den Componenten statt (vgl. S. 318).

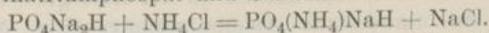
Ammoniumcarbonat, kohlensaures Ammonium. Das neutrale oder secundäre Salz $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn man durch die concentrirte Lösung des käuflichen kohlensauren Ammoniums Ammoniakgas leitet. Es verliert an der Luft Ammoniak und verwandelt sich in das primäre oder saure Salz $\text{CO}_3(\text{NH}_4)\text{H}$, das beim Erhitzen auf 58° in Kohlensäure, Ammoniak und Wasser dissociirt.

Das im Handel vorkommende, sogenannte anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak soll gewöhnlich ein Gemenge von primärem Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammonium $\text{CO}_3(\text{NH}_4)\text{H} + \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ (s. organ. Chemie) sein. Nach unseren Erfahrungen enthält jedoch das käufliche Salz Kohlensäure und Ammoniak in demselben Verhältnisse, wie saures kohlensaures Ammoniak $\text{CO}_3(\text{NH}_4)\text{H}$. Es bildet sich bei der Verwesung vieler stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen (wie z. B. des Harns) und wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Horn, Klauen und anderen thierischen Substanzen dargestellt (Hirschhornsalz). Gegenwärtig gewinnt man es durch Erhitzen eines Gemenges von Chlorammonium oder Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat. Es sublimirt dann als eine weisse, durchscheinende, harte Masse.

Das primäre Ammoniumcarbonat $\text{CO}_3(\text{NH}_4)\text{H}$, durch Sättigen von Ammoniakwasser mit Kohlendioxyd erhalten, bildet ein weisses geruchloses Pulver, das in Wasser schwer löslich ist. In wässriger Lösung verliert es allmählich Kohlendioxyd und verwandelt sich in das secundäre Carbonat.

Ammoniumphosphate. Unter den Ammoniumsalzen der Phosphorsäure ist das wichtigste das secundäre Ammonium-Natrium-Phosphat $\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{NaH} + 4\text{H}_2\text{O}$, gewöhnlich Phosphorsalz (*sal mikrokosmicum*) genannt. Es findet sich im Guano und

im faulenden Harn. Man erhält es durch Krystallisation einer Lösung von Dinatriumphosphat und Salmiak:



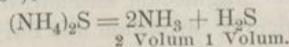
Es bildet grosse, durchsichtige, monokline Krystalle. Beim Erhitzen schmilzt es, giebt Wasser und Ammoniak ab und bildet ein durchsichtiges Glas von Natriummetaphosphat PO_3Na (vgl. S. 341). Das Phosphorsalz dient daher bei Löthrohrversuchen zum Nachweis verschiedener Metalle.

Das tertiäre Ammoniumphosphat $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$ scheidet sich beim Mischen concentrirter Lösungen von Phosphorsäure und Ammoniak krystallinisch ab. Beim Trocknen verliert es Ammoniak und geht in das secundäre Salz $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}$ über, das beim Kochen seiner Lösung das primäre Salz $\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{H}_2$ bildet.

Stickstoffammonium $\text{N}_3(\text{NH}_4)$, das Ammoniaksalz der Stickstoffwasserstoffsäure, aus einer organischen Verbindung, dem Diazohippuramid, mit Ammoniak dargestellt, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether als schneeweisses, krystallinisches Pulver gefällt. Aus Alkohol krystallisirt es in derben, farblosen Blättern, die aus treppenförmig gruppirten Krystallen bestehen. So sieht es dem Chlorammonium täuschend ähnlich. Aus Wasser krystallisirt es in grossen, klaren Prismen, die sich bald trüben. Es reagirt schwach alkalisch, ist nicht hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Stickstoffammonium ist ungemein leicht flüchtig; an der Luft verschwindet es allmählich vollständig; auch durch Alkohol- oder Wasserdämpfe wird es fortgeführt. Bei gelindem Erwärmen sublimirt es in kleinen glänzenden Prismen; schnell erwärmt explodirt es heftig (Curtius, s. S. 343).

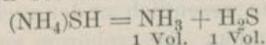
Ammoniumsulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Schwefelammonium, entsteht durch Vereinigung von 1 Volum Schwefelwasserstoff mit 2 Vol. Ammoniak bei -18° ; es bildet eine weisse krystallinische Masse, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniumsulfhydrat $(\text{NH}_4)\text{HS}$ und Ammoniak NH_3 dissociirt. In wässriger Lösung, erhalten durch Versetzen von Ammoniumhydrosulfid-Lösung mit Ammoniak, scheint es ebenfalls in diese Bestandtheile dissociirt zu sein.

Bei stärkerem Erwärmen wird das Ammoniumsulfid völlig dissociirt (schon bei 45°):



2 Volum 1 Volum.

Ammoniumhydrosulfid $(\text{NH}_4)\text{HS}$, Ammoniumsulfhydrat, scheidet sich krystallinisch aus, wenn man in eine alkoholische Ammoniaklösung Schwefelwasserstoff leitet. Beim Erwärmen erleidet es Dissociation, die schon bei 45° vollendet ist:



1 Vol. 1 Vol.

In wässriger Lösung wird es durch Sättigen von wässrigem Am-

moniak mit Schwefelwasserstoff erhalten. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber beim Stehen an der Luft gelb, indem durch Einwirkung des Sauerstoffs Ammoniumpolysulfide $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ entstehen. Einfacher erhält man das sogenannte gelbe Schwefelammonium durch Auflösen von Schwefel in der farblosen Lösung des Ammoniumsulfides. Beide Lösungen werden in Laboratorien zu analytischen Zwecken häufig verwendet.

Erkennung der Ammoniumverbindungen. Alle Ammoniumsalze sind flüchtig und zersetzen sich beim Erhitzen. Die Alkalien und andere Basen scheiden aus ihnen Ammoniak aus, das leicht am Geruch und an der Blaufärbung rothen Lackmuspapiers erkannt werden kann. Platinchlorid bringt in den Lösungen der Ammoniumsalze einen schwerlöslichen, gelben, krystallinischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ hervor. Durch Weinsäure wird primäres weinsaures Ammonium gefällt.

Metalle der Gruppe II.

	Ca 39,9	Sr 87,3	Ba 137,1
Be 9,0	Mg 24,3	Zn 65,1	Cd 111,8
			Hg 199,8.

Die Gruppe II des periodischen Systems der Elemente (s. Tabelle S. 281) umfasst die vorzugsweise zweiwerthigen Metalle, deren Verbindungen nach der Form MeX_2 zusammengesetzt sind. Sie zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten manche Aehnlichkeiten unter einander. Ihre besonderen Beziehungen und Analogien werden durch das Gesetz der Periodicität ausgedrückt. Beryllium und Magnesium gehören zu den 2 kleinen Perioden, deren Glieder einander wohl ähnlich sind, aber keine volle Analogie aufweisen. Das Beryllium zeigt daher manche Abweichungen vom Magnesium und nähert sich vielen Eigenschaften nach dem Aluminium, ähnlich wie sich Lithium dem Magnesium anschliesst (vgl. S. 316).

Die Metalle Calcium, Strontium und Baryum bilden die zweiten Glieder der drei grossen Perioden, sind unter sich völlig homolog (S. 278) und schliessen sich, ihrem stark basischen Charakter nach, den Alkalimetallen Kalium, Rubidium und Caesium an. Die ihnen entsprechenden Glieder der zweiten Untergruppe: Zink, Cadmium und Quecksilber gehören wesentlich zu den rechten, negativen Seiten der drei grossen Perioden. Sie gehören zu den Schwermetallen (vgl. S. 290), sind viel weniger basisch und gleichen den Erdalkali-

metallen fast nur nach ihren Verbindungsformen. In Folge der doppelten Periodicität der 3 grossen Perioden zeigen beide Untergruppen (Ca, Sr, Ba und Zn, Cd, Hg) manche Analogien mit Magnesium und Beryllium.

1) Gruppe der Erdalkalimetalle.

Calcium.	Strontium.	Baryum.
Ca = 39,9.	Sr = 87,3.	Ba = 137,1.

Die Metalle dieser Gruppe werden Erdalkalimetalle genannt, weil ihre Oxyde ihrem Verhalten nach sich einerseits an die Oxyde der Alkalimetalle, andererseits an die eigentlichen Erden (Thonerde — Aluminiumoxyd) anschliessen. Sie weisen in ihren Eigenschaften eine ähnliche Abstufung auf, wie die Glieder der Kaliumgruppe; ihre Atomgewichte stehen in einer ganz ähnlichen Beziehung zu einander wie die jener Elemente. Mit Erhöhung des Atomgewichtes und Atomvolums nimmt die chemische Energie und ihre Basicität zu. Das Baryum zersetzt Wasser lebhafter und oxydirt sich leichter als Strontium und Calcium. Dem entsprechend ist das Baryumhydroxyd eine stärkere Base; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, zersetzt sich nicht beim Glühen und absorbirt an der Luft sehr rasch Kohlendioxyd. Auch das Baryumcarbonat ist sehr beständig, schmilzt in der Weissglühhitze und verliert dabei nur wenig Kohlendioxyd. Das Calciumhydroxyd ist dagegen viel schwerer in Wasser löslich und zersetzt sich beim Glühen in Wasser und Calciumoxyd; auch das Calciumcarbonat wird beim Glühen in Kohlendioxyd und Calciumoxyd zersetzt. Das Strontium steht seinem ganzen Verhalten nach in der Mitte zwischen Baryum und Calcium. Diese Affinitätsverhältnisse spiegeln sich auch in den Bildungswärmen der entsprechenden Verbindungen wieder (s. S. 376).

Während somit die Erdalkalimetalle im freien Zustande und in ihren Hydroxden den Alkalimetallen ähnlich sind, unterscheiden sie sich von ihnen wesentlich durch die Unlöslichkeit ihrer kohlen-sauren und phosphorsauren, und noch mehr der schwefelsauren Salze. Das Baryumsulfat ist in Wasser und Säuren nahezu unlöslich, während das Calciumsulfat sich in 400 Theilen Wasser löst; das Strontiumsulfat steht zwischen beiden Salzen in der Mitte.

Die Metalle dieser Gruppe bilden keine flüchtigen Verbindungen und ihre specifischen Wärmen waren nicht bestimmt worden. Da nun

die Bestimmung der Dampfdichten der Elemente oder ihrer flüchtigen Verbindungen, ferner die Feststellung der specifischen Wärme der metallischen Elemente, die beiden einzigen directen Mittel zur Ableitung der wahren Atomgewichte darbieten, so war es zulässig, die Atomgewichte der Elemente der Calciumgruppe gleich ihren Aequivalentgewichten zu setzen ($\text{Ca} = 19,9$, CaCl). Die grosse Analogie aber ihrer Verbindungen mit denen der Metalle der Magnesiumgruppe, namentlich ihr Isomorphismus, sprach mehr dafür, dass die Metalle der Calciumgruppe zweiwerthig und die jetzt angenommenen verdoppelten Atomgewichte die wahren seien. Dieser Schluss ist für das Calcium durch die experimentelle Bestimmung seiner Wärmecapacität bestätigt worden (vgl. S. 292).

I. Calcium.

$\text{Ca} = 39,9$.

Das Calcium gehört zu den auf der Erdoberfläche am meisten verbreiteten Elementen. Als Calciumcarbonat (Kalkstein, Marmor, Kreide) und Calciumsulfat (Gyps, Alabaster) bildet es mächtige Ablagerungen in allen geschichteten Formationen. Als Calciumphosphat bildet es den Phosphorit, als Fluorcalcium den Flussspath, die beide in ausgedehnten Lagern vorkommen. Als Silicat findet es sich in den meisten älteren krystallinischen Gebirgsarten.

Das metallische Calcium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium erhalten; ferner durch Erhitzen von Jodcalcium mit Natrium, oder von Chlorcalcium mit Natrium und Zink. Obgleich die Affinität des Calciums zum Sauerstoff schwächer ist, als die der Alkalimetalle, so lässt sich das Calciumoxyd (wie auch Baryumoxyd und Strontiumoxyd) nicht durch Glühen mit Kohle, Eisen oder Natrium reduciren, — was wahrscheinlich durch die Nichtschmelzbarkeit des Calciumoxydes bedingt wird. Im elektrischen Ofen dagegen erfolgt die Reduction dieser Oxyde; die freigebliebenen Metalle verbinden sich jedoch sofort mit Kohlenstoff zu Metallcarbiden (s. S. 184 u. 291).

Das Calcium ist ein gelbes, glänzendes Metall vom spec. Gew. 1,55—1,6. In trockener Luft ist es ziemlich beständig, in feuchter bedeckt es sich mit einer Schicht von Calciumhydroxyd. Es zersetzt Wasser ziemlich energisch, schmilzt in der Rothglühhitze und verbrennt an der Luft mit hellem gelben Lichte. Wird Calcium im Stickstoffstrome zur Rothglut erhitzt, so bildet sich Stickstoffcalcium Ca_3N_2 , eine braune Masse, die sich mit Wasser unter Bildung von Calciumoxydhydrat und Ammoniak zersetzt. Ebenso

verhalten sich Lithium, Strontium und Baryum (Maquenne; vgl. S. 141).

Calciumoxyd CaO , oder Kalk, kann in reinem Zustande durch Glühen von Calciumnitrat oder Calciumcarbonat erhalten werden. Im Grossen gewinnt man ihn durch Glühen von gewöhnlichem Kalkstein oder Marmor (CO_3Ca) in Kalköfen (gebrannter Kalk). Er bildet eine grauweisse amorphe Masse, die bei etwa 2500° krystallinisch gegen 3000° flüssig wie Wasser wird und bei noch höherer Temperatur verdampft (Moissan). Richtet man auf ein Stück Kalk die Knallgasflamme, so strahlt es ein äusserst intensives weisses Licht aus (Drummond's Kalklicht). An der Luft zieht das Calciumoxyd Wasser und Kohlendioxyd an und verwandelt sich schliesslich in Calciumcarbonat. Mit Wasser vereinigt sich der gebrannte Kalk unter starker Erhitzung und zerfällt in ein weisses voluminöses Pulver von Calciumhydroxyd Ca(OH)_2 — gelöschter Kalk.

Wenn der Kalkstein eine grössere Menge von Thon, Magnesiumcarbonat oder anderer Bestandtheile enthält, so löscht sich der aus ihm gebrannte Kalk nur schwierig und wird magerer Kalk genannt, zum Unterschied vom reinen fetten Kalk, der mit Wasser leicht zu einem Pulver zerfällt.

Calciumhydroxyd Ca(OH)_2 , gelöschter Kalk, bildet ein weisses lockeres Pulver, das mit Wasser einen dicken Brei giebt — Kalkmilch. Es löst sich nur schwierig in kaltem (1 Theil in 760 Theilen), aber noch schwieriger in warmem Wasser; die in der Kälte gesättigte Lösung (Kalkwasser) trübt sich daher beim Erwärmen. Die Lösung reagirt stark alkalisch. An der Luft zieht Calciumhydroxyd Kohlensäure an und bildet Calciumcarbonat. In der Rothglühhitze zersetzt es sich in Calciumoxyd und Wasser.

Der gelöschte Kalk dient zur Darstellung des gewöhnlichen Mörtels, eines breiartigen Gemenges von Calciumhydroxyd, Wasser und Quarzsand. Das Erhärten des Mörtels an der Luft beruht hauptsächlich darauf, dass das Calciumhydroxyd sich mit dem Kohlendioxyd der Luft zu Calciumcarbonat verbindet; zugleich bilden sich, durch die Einwirkung des Calciumhydroxyds auf die Kieselerde des Sandes, Calciumsilicate, wodurch die Festigkeit des Mörtels mit der Zeit zunimmt.

Der hydraulische Mörtel oder Cement wird durch gelindes Brennen eines Gemenges von Kalkstein oder Kreide mit Thon (Aluminiumsilicat) und Quarzpulver gewonnen. Rührt man die gepulverte gebrannte Masse mit Wasser an, so erhärtet sie sehr rasch zu einer festen Masse, die durch Wasser nicht gelöst wird. Einige natürlich vorkommende Kalksteine, die gegen 20% Thon enthalten, geben ohne weitere Beimengungen nach dem Brennen hydraulischen

Mörtel. Die Zusammensetzung der Cemente ist verschieden, daher auch der Process ihrer Erhärtung; derselbe beruht hauptsächlich auf der Bildung von Calcium- und Aluminiumsilicaten.

Calciumsuperoxyd CaO_2 wird als Hydrat in krystallinischen Blättchen gefällt, wenn man zu der Lösung von Baryumhydroxyd in verdünnter Salzsäure (also zu Wasserstoffsuperoxydlösung) Kalkwasser hinzufügt. Enthält 8 Mol. Wasser, die es an trockener Luft allmählich verliert.

Die Halogenverbindungen des Calciums werden, wie die der anderen Metalle, durch Auflösen des Oxydes oder Carbonates in den wässrigen Halogenwasserstoffsäuren dargestellt. Sie entstehen auch durch directe Vereinigung von Calcium mit den Halogenen; Calcium brennt in den Dämpfen von Chlor, Brom und Jod. In der Technik wird das Chlorcalcium häufig als Nebenproduct gewonnen, so bei der Darstellung von Ammoniak (s. Soda).

Calciumchlorid CaCl_2 , Chlorcalcium, krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 6 Mol. H_2O in grossen, durchsichtigen, sechseckigen Prismen, die an der Luft zerfliessen. Im luftverdünnten Raum verliert es $4\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen schmilzt es im Krystallwasser, verliert Wasser, wird aber erst über 200° ganz wasserfrei und bildet dann eine weisse poröse Masse. Das trockene Salz schmilzt bei 806° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die sehr kräftig Wasser anzieht und daher zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten benutzt wird. Das trockene Chlorcalcium absorbirt auch Ammoniak und bildet damit die Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. Das krystallisirte wasserhaltige Salz löst sich in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung; beim Mischen mit Schnee oder Eis fällt die Temperatur auf -48° . Schmilzt man das trockene Chlorcalcium an feuchter Luft, so zersetzt es sich theilweise in Calciumoxyd und Chlorwasserstoff.

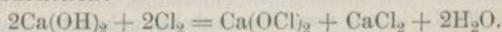
Bromcalcium und Jodcalcium sind dem Chlorcalcium sehr ähnlich.

Calciumfluorid CaF_2 , Fluorcalcium, findet sich in der Natur als Flussspath in grossen Würfeln oder Octaëdern, wie auch in derben Massen, die häufig durch Beimengungen gefärbt sind. In geringer Menge findet es sich in der Pflanzenasche, in den Knochen und im Schmelz der Zähne. Fügt man zu der Lösung von Chlorcalcium ein lösliches Fluorsalz, so scheidet sich das unlösliche Fluorcalcium in Gestalt eines voluminösen Niederschlages aus; giesst man aber die Calciumchloridlösung zu einer siedenden, verdünnten

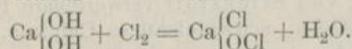
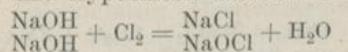
Lösung von Fluorkalium, so erhält man Fluorcalcium in durchsichtigen kleinen Krystallen.

Das Fluorcalcium ist in Wasser ganz unlöslich und wird nur durch starke Säuren zersetzt. Es schmilzt sehr leicht in der Rothglut und dient daher als Flussmittel beim Verschmelzen von Erzen. Durch Erhitzen oder durch Insolation wird es stark phosphorescirend.

Calciumhypochlorit $(\text{ClO})_2\text{Ca}$, unterchlorigsaures Calcium, ist in reinem Zustande kaum bekannt. Der sog. Bleichkalk oder Chlorkalk, durch Ueberleiten von Chlor über gelöschten Kalk bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, enthält als wirksamen Bestandtheil ein Hypochlorit des Calciums. Entsprechend der Einwirkung von Chlor auf Kalium- oder Natriumhydroxyd (S. 323) liesse sich die Reaction beim Calciumhydroxyd durch folgende Gleichung ausdrücken:

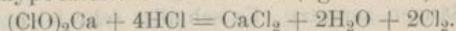


Darnach wäre der Chlorkalk als ein Gemenge von Calciumhypochlorit mit Calciumchlorid und Wasser zu betrachten. Der Reaktionsgleichung entsprechend, müsste der vollständig mit Chlor gesättigte Chlorkalk 48,9% Chlor enthalten, — was jedoch nie statt hat, da stets ein Theil des Calciumhydroxydes unverändert bleibt. Das Calciumchlorid findet sich indessen nicht in freiem Zustande im Chlorkalke vor, da es ihm durch Alkohol nicht entzogen wird und durch Kohlensäure fast sämmtliches Chlor des Chlorkalks ausgetrieben werden kann. Es ist daher wahrscheinlich, dass im Chlorkalk die Verbindung $\text{Ca}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{matrix} = \text{CaCl}_2\text{O}$ enthalten ist (Odling und Lung e); seine Bildung aus Calciumoxydhydrat entspricht dann ganz der von Chlorid und Hypochlorit aus den Alkali oxydhydraten:

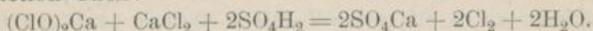


Der Chlorkalk stellt ein weisses lockeres Pulver dar, das ähnlich wie Chlor riecht. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und wirkt bleichend. An der Luft zersetzt sich der Chlorkalk, indem das Kohlendioxyd der Luft unterchlorige Säure freimacht. Auch in geschlossenen Gefässen zersetzt er sich allmählich unter Entwicklung von Sauerstoff; die Zersetzung wird durch Sonnenlicht und Wärme beschleunigt und kann explosionsartig verlaufen. Der Bleichkalk muss daher in nicht fest geschlossenen Gefässen, an einem dunklen, kühlen Orte aufbewahrt werden.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure entwickeln aus dem Bleichkalk Chlor, und zwar doppelt so viel, als das in ihm befindliche Calciumhypochlorit Chlor enthält (vgl. S. 197):

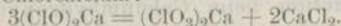


Bei der Einwirkung von Schwefelsäure nimmt das Chlorealcium an der Reaction Theil:



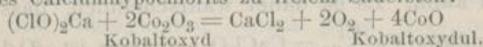
Hierauf beruht die Anwendung des Chlorkalks zum Desinficiren und zum Entwickeln von freiem Chlor in der Chlorbleiche. Die Menge des durch Säuren aus dem Chlorkalk ausscheidbaren Chlors bezeichnet man als seinen Gehalt an sog. wirksamen Chlor; guter Chlorkalk muss davon wenigstens 25% enthalten.

Beim Kochen der wässerigen Lösung von Chlorkalk bilden sich Calciumchlorat und Chlorealcium:



Hierauf beruht die Anwendung des Chlorkalks zur Darstellung von Kaliumchlorat (ClO_2K), indem man das zunächst gebildete Calciumchlorat mit Chlorkalium umsetzt (s. S. 322).

Fügt man zu der wässerigen Lösung von Chlorkalk eine geringe Menge Kobaltoxyd oder ein Kobaltsalz, so entwickelt sich beim Erwärmen ein gleichmässiger Strom von Sauerstoff; es ist dies ein sehr vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff. Aehnlich wie Kobaltoxyd wirken auch andere Oxyde oder deren Salze, wie die von Mangan, Kupfer, Eisen. Hierbei findet scheinbar eine Contactwirkung der Oxyde statt. Die Reaction ist aber wahrscheinlich in derselben Weise zu erklären, wie die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf gewisse Oxyde (vgl. S. 113). Das im Kobaltoxyd schwach gebundene Sauerstoffatom vereinigt sich mit dem Sauerstoff des Calciumhypochlorits zu freiem Sauerstoff:

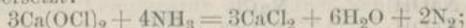


Kobaltoxyd

Kobaltoxydul.

Das Kobaltoxydul wird dann durch den Bleichkalk wieder zu Kobaltoxyd oxydirt, das auf eine neue Menge Bleichkalk einwirkt.

Beim Erwärmen mit Ammoniak wird der Chlorkalk nach folgender Gleichung zersetzt:



eine zur Darstellung von Stickstoff verwertbare Reaction.

Calciumsulfat SO_4Ca , schwefelsaures Calcium, ist in der Natur sehr verbreitet. Im wasserfreien Zustande bildet es in den Formen des rhombischen Systems krystallisirenden Anhydrit. Mit 2 Mol. H_2O bildet es den Gyps, der in grossen monoklinen Krystallen (Marienglas) oder in körnig krystallinischen Massen (Alabaster, Gypsstein) vorkommt. Auch beim Fällen der löslichen Calciumsalze mit Schwefelsäure scheidet sich das Sulfat $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ als fein krystallinisches Pulver aus. Das Calciumsulfat ist in Wasser nur schwer löslich; ein Theil löst sich bei mittlerer Temperatur in 400 Theilen Wasser. Beim Erhitzen auf 110° verliert das Hydrat (der Gyps) alles Wasser und bildet den gebrannten Gyps, der

gepulvert und mit Wasser zu Brei angerührt in kurzer Zeit zu einer festen Masse erhärtet. Die Erhärtung wird durch die Wiedervereinigung des wasserfreien Calciumsulfats mit 2 Mol. Wasser zu Gyps bewirkt. Hierauf beruht die Anwendung des gebrannten Gypses zur Herstellung von Abgüssen, Figuren u. s. w. Wenn der Gyps zu stark erhitzt war, über 160° , so erhärtet er nicht mehr mit Wasser (todtgebrannter Gyps); ebenso verhält sich der natürliche Anhydrit.

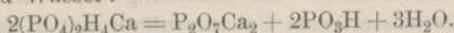
Calciumnitrat $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$, salpetersaures Calcium, bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen bei Gegenwart von Kalk und findet sich daher häufig an Mauern (in Viehställen) ausgewittert. Es krytallisirt aus wässriger Lösung mit $4\text{H}_2\text{O}$ in monoklinen Prismen; das wasserfreie Salz zerfliesst an der Luft und ist in Alkohol leicht löslich. Durch Einwirkung von Kaliumcarbonat oder Chlorkalium kann man das Calciumnitrat in Kalisalpeter umsetzen (S. 325).

Calciumphosphat, phosphorsaurer Kalk. Das tertiäre oder Tricalciumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ kommt in geringer Menge in vielen Gesteinsarten vor. In Verbindung mit Fluorcalcium findet es sich krytallisirt als Apatit. In derben Massen, mit andern Bestandtheilen gemengt, bildet es als Phosphorit grosse Ablagerungen in Spanien, Frankreich, Deutschland und Russland. Durch Verwittern dieser Mineralien geht das Calciumphosphat in die Ackererde über und wird daraus von den Pflanzen aufgenommen. Namentlich häuft es sich in den Samen an (Getreidekörner, Linsen, Erbsen). Im Thierreich findet es sich hauptsächlich in den Knochen, deren Asche gegen 82% Tricalciumphosphat enthält. Das Tricalciumphosphat ist in Wasser fast unlöslich; fügt man zu der wässrigen Lösung eines Calciumsalzes Dinatriumphosphat und Ammoniak hinzu, so scheidet es sich als gallertartiger Niederschlag aus, der nach dem Austrocknen ein weisses amorphes Pulver bildet. In Säuren, selbst in Essigsäure ist es leicht löslich.

Das secundäre Calciumphosphat $\text{PO}_4\text{CaH} + 2\text{H}_2\text{O}$ findet sich zuweilen in Gestalt kleiner glänzender Prismen im Guano; es scheidet sich als amorpher Niederschlag aus, wenn man zu einer mit etwas Essigsäure versetzten Lösung von Calciumchlorid Dinatriumphosphat hinzufügt. Beim Glühen geht es in Calciumpyrophosphat $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2$ über (v. S. 244).

Das primäre Phosphat $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}$ bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf die beiden anderen Phosphate. Es ist in Wasser leicht löslich und zerfliesst an der

Luft. Auf 200° erhitzt, zersetzt es sich in Pyrophosphat, Metaphosphorsäure und Wasser:



Bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt reines Calciummetaphosphat (s. S. 151).

Calciumphosphat findet sich in allen Pflanzen. Seine Anwesenheit im Ackerboden ist daher eine unumgängliche Bedingung für dessen Fruchtbarkeit; bei Mangel an Phosphorsäure muss sie ihm zugeführt werden. Man benutzte dazu früher Knochenmehl und gepulverten Phosphorit. Da aber in diesen Substanzen die Phosphorsäure als Tricalciumsalz enthalten ist, das nur schwierig von den Pflanzen aufgenommen wird, so verwendet man gewöhnlich zum Düngen das primäre Calciumphosphat, oder einfacher das Gemenge, das durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das tertiäre Phosphat entsteht und zugleich Calciumsulfat enthält. Die so erhaltene Masse wird Superphosphat genannt.

Ein sehr werthvolles und für die Landwirthschaft wichtiges Rohproduct für Calciumphosphat bildet die sog. Thomasschlacke, die bei der Verarbeitung von phosphorhaltigen Eisenerzen nach dem Gilchrist-Thomas-Process gewonnen wird (s. Eisen). In ihr ist auch ein krystallisirtes Calciumphosphat von der Formel $\text{P}_2\text{O}_5\text{Ca}_4$ enthalten, das man von dem normalen Hydrate $\text{P}(\text{OH})_5$ herleiten kann: $2\text{P}(\text{OH})_5 - \text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{O}_5\text{H}_8$.

Calciumcarbonat CO_3Ca , kohlensaures Calcium, ist in der Natur sehr verbreitet. Es krystallisirt in zwei Systemen, ist also dimorph. In rhombischen Krystallen mit dem specif. Gewicht 3,0 bildet es den Arragonit. In hexagonalen Rhomboëdern krystallisirend, hat es das specifische Gewicht 2,7 und kommt als Kalkspath vor; der isländische Doppelspath, der zu optischen Zwecken benutzt wird, ist ganz reiner, durchsichtiger Kalkspath. Der gewöhnliche Kalkstein, der ganze Gebirgsketten bildet, hat ein amorphes oder unendlich krystallinisches Gefüge und ist gewöhnlich mit andern Bestandtheilen, wie Thon, gemengt. Bei körnig krystallinischem Gefüge wird der Kalkstein Marmor genannt. Der Dolomit, ebenfalls ganze Schichten bildend, ist eine Verbindung von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Die Kreide ist sehr reines, amorphes Calciumcarbonat; sie besteht aus den Schalen mikroskopischer Seethiere. Das Calciumcarbonat ist ein beständiger Bestandtheil aller Pflanzen und Thiere; die Schalen der Eier, der Muscheln, ferner die Korallen und Perlen bestehen im wesentlichen aus Calciumcarbonat.

Fügt man zu der wässrigen Lösung eines Calciumsalzes ein lösliches Carbonat, so scheidet sich Calciumcarbonat als ein weisses amorphes Pulver aus, das bald krystallinisch wird. In der Kälte nimmt es die Form des Kalkspaths an; beim Kochen der Flüssigkeit verwandelt es sich gewöhnlich in Arragonitkrystalle.

In reinem Wasser ist das Calciumcarbonat nahezu unlöslich;

es löst sich aber etwas in kohlensäurehaltigem Wasser, indem hierbei wahrscheinlich primäres Carbonat $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ gebildet wird. Daher findet sich Calciumcarbonat in allen natürlichen Wässern gelöst. Beim Stehen der Lösung an der Luft, schneller beim Erwärmen, entweicht Kohlendioxyd und scheidet sich wieder secundäres Calciumcarbonat aus. Hieraus erklärt sich die Bildung der Kalksinter, der Sprudelsteine, der Stalaktiten, des Kesselsteins und ähnlicher Gebilde. Durch Säuren wird das Calciumcarbonat, wie alle Carbonate, unter Entwicklung von Kohlendioxyd zerlegt.

In der Glühhitze erleidet das Calciumcarbonat Dissociation in Calciumoxyd und Kohlensäure; sie beginnt gegen 600° . Die Dissociationstension (s. S. 318) beträgt bei 860° 85 mm, bei 1040° 510—520 mm. Demnach kann das Calciumcarbonat in einem geschlossenen Gefässe nicht durch Glühen zerlegt werden.

Calciumsilicat SiO_3Ca , kieselsaures Calcium, findet sich in der Natur in weissen krystallinischen Massen als Wollastonit. Ferner bildet es einen Bestandtheil der meisten natürlichen Silicate und und der künstlichen Silicatschmelze — des Glases.

Das Glas. Die Silicate der Alkalimetalle Kalium und Natrium sind leicht schmelzbar und in Wasser löslich. Die Silicate des Calciums und der anderen Erdalkalimetalle dagegen sind unlöslich, sehr schwer schmelzbar und krystallisiren meistens beim Erstarren. Schmilzt man aber die beiden Silicate zusammen, so entsteht eine amorphe, durchsichtige Masse von mittlerer Schmelzbarkeit, die durch Wasser und Säuren nur wenig angegriffen wird — das Glas. Zur Darstellung des Glases wird ein Gemenge von Quarzsand, Kalk und Soda oder Potasche in Muffelöfen zum Schmelzen erhitzt. Anstatt der Carbonate des Kaliums und Natriums kann man auch ein Gemenge der Sulfate mit Kohle anwenden; die Kohle reducirt hierbei die Sulfate zu Schwefelmetallen, die beim Schmelzen mit dem Kieseldioxyd Silicate bilden.

Man unterscheidet nach den Bestandtheilen des Glases zwei Hauptklassen: I) Kalkgläser (bleifreie) und II) Bleigläser.

I) Die Kalkgläser sind entweder Natron-Kalkgläser (Natrongläser) oder Kali-Kalkgläser (Kaligläser).

Das Natronglas, ein Gemenge von Natrium- und Calciumsilicat, ist leicht schmelzbar und wird zu Fensterscheiben und gewöhnlichen Glasgefässen angewandt.

Das Kaliglas oder böhmische Glas, auch Crownglas genannt, besteht aus Calcium- und Kaliumsilicat, ist schwer schmelzbar, härter und widersteht der Einwirkung des Wassers und der Säuren besser als das Natronglas. Es wird daher zur Darstellung chemischer Glasgefässe angewandt.

Die besten Kalkgläser, sog. Normalgläser, sind Trisilikate und entsprechen der Formel K_2O (oder Na_2O) + CaO + 6SiO_2 .

II) Die Bleigläser sind wie die Kalkgläser zusammengesetzt, nur ist das Calciumoxyd durch Bleioxyd ersetzt.

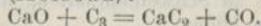
Das Krystallglas oder Flintglas besteht aus Kalium- und Bleisilicat. Es ist weniger hart, ziemlich leicht schmelzbar, bricht stark das

Licht und nimmt beim Schleifen hellen Glanz an. Es wird daher zu optischen Zwecken (zu Linsen, Prismen) und zu Luxusgegenständen benutzt. Der Strass, der zur Imitation von Edelsteinen dient, ist ein Bleiglas, das ausserdem Bortrioxyd enthält. Auch die undurchsichtigen Emailarten bestehen aus Bleiglas; sie enthalten Beimengungen, wie Zinndioxyd und Calciumphosphat, die im geschmolzenen Glase unlöslich sind.

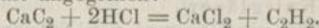
Das gewöhnliche Fenster- und Flaschenglas wird durch Zusammenschmelzen weniger reiner Materialien gewonnen; in Folge eines Eisenoxydulgehaltes ist es gewöhnlich grün gefärbt. Um diese Färbung zu beseitigen, fügt man der Glasschmelze Mangansuperoxyd MnO_2 hinzu. Dies oxydirt einen Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd, dessen Silicat schwach gelblich gefärbt ist, während das Mangan ein violettes Silicat bildet; beide Färbungen, die violette und grüne, heben sich als complementäre nahezu auf. Die gefärbten Gläser enthalten Silicate gefärbter Metalloxyde; Chromoxyd und Kupferoxyd färben grün, Kobaltoxyd blau, Kupferoxydul rubinroth u. s. w.

Die Schwefelverbindungen des Calciums sind denen der Alkalimetalle sehr ähnlich. **Schwefelcalcium** CaS , am leichtesten durch Erhitzen von Calciumsulfat mit Kohle zu erhalten, bildet eine weisslich gelbe Masse. Beim Behandeln mit Wasser entsteht (neben Calciumhydrat) **Calciumhydrosulfid** $Ca(SH)_2$, das sich beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt. Glüht man Calciumoxyd mit Schwefel im geschlossenen Tiegel, so erhält man eine gelblich graue Masse, Kalkschwefelleber genannt; sie besteht aus Calciumpolysulfiden und Calciumsulfat. Kocht man Kalkmilch mit Schwefel, so entsteht eine tiefgelbe Lösung von Calciumpolysulfiden und Calciumhyposulfat. Durch Säuren wird aus dieser Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sehr fein vertheilter Schwefel — Schwefelmilch — gefällt. Fügt man dagegen umgekehrt die Lösung der Polysulfide zu überschüssigen verdünnten Säuren, so scheidet sich Wasserstoffsupersulfid aus (vgl. S. 123).

Eine Verbindung von Calcium mit Kohlenstoff, das **Calciumcarbid** CaC_2 entsteht, wenn gebrannter Marmor mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen erhitzt wird (Moissan):



Es bildet goldglänzende, undurchsichtige Krystalle. Den meisten Reagentien gegenüber ist dieses Carbid ausserordentlich widerstandsfähig. Von Wasser jedoch und verdünnten Säuren wird es unter Entwicklung von reinem Acetylen lebhaft angegriffen:



Vergl. S. 173. Aehnliche Körper sind Strontium- und Baryumcarbid.

2. Strontium.

Sr = 87,3.

Das Strontium findet sich in der Natur ziemlich selten, hauptsächlich als Strontianit (Strontiumcarbonat) und als Coelestin (Strontiumsulfat). Seine Verbindungen sind denen des Calciums sehr ähnlich.

Das metallische Strontium ist durch Elektrolyse von geschmolzenem Strontiumchlorid erhalten worden. Es bildet ein messinggelbes Metall vom specif. Gewicht 2,5. An der Luft oxydirt es sich und verbrennt beim Erhitzen mit hellem Licht. Es zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Von den Verbindungen des Strontiums seien folgende erwähnt:

Strontiumoxyd SrO wird am leichtesten durch Glühen von Strontiumnitrat erhalten. Mit Wasser verbindet es sich unter starkem Erwärmen zu **Strontiumhydroxyd** Sr(OH)_2 , das in Wasser leichter löslich ist als Calciumhydroxyd. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es mit 8 oder $9\text{H}_2\text{O}$. Beim Glühen zersetzt es sich in Strontiumoxyd und Wasser, jedoch schwieriger als Calciumhydroxyd.

Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus Wasser in hexagonalen Tafeln, die an der Luft zerfließen; es löst sich leicht in Alkohol.

Strontiumsulfat SO_4Sr ist in Wasser weit schwerer löslich als Calciumsulfat, aber weniger schwer als Baryumsulfat [1 L löst 107 mg bei 15°].

Strontiumnitrat $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ wird durch Auflösen von Strontiumcarbonat in Salpetersäure erhalten und ist in Wasser leicht löslich, nicht aber in Alkohol. Aus der warmen Lösung krystallisirt es wasserfrei in Octaëdern, aus kalter Lösung aber mit 4 Molekülen Krystallwasser in monoklinen Prismen. Mit brennbaren Körpern gemischt, färbt es deren Flamme schön carminroth; es wird daher in der Feuerwerkerei angewandt.

Strontiumcarbonat CO_3Sr wird aus der wässrigen Lösung der Strontiumsalze durch lösliche Carbonate als amorphes unlösliches Pulver gefällt. Durch Glühen wird es in Strontiumoxyd und Kohlensäure zerlegt, jedoch schwieriger als Calciumcarbonat.

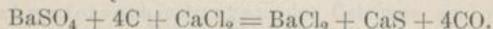
3. Baryum.

Ba = 137,1.

Das Baryum findet sich in der Natur in grösseren Massen als Schwerspath (Baryumsulfat) und als Witherit (Baryumcarbonat). Alle seine Verbindungen zeichnen sich durch ihr hohes specifisches Gewicht aus — daher auch der Name Baryum, von βαρύς, schwer. Seinem allgemeinen Charakter nach ist das Ba-

ryum ein stärker basisches Metall als Strontium und Calcium (vgl. S. 349).

Man gewinnt die Baryumsalze entweder aus dem natürlichen Witherit, indem man ihn in Säuren löst, oder aus dem Schwerspath. Dieser ist in allen Säuren nahezu unlöslich; um aus ihm die anderen Verbindungen darzustellen, muss man ihn zuerst in Schwefelbaryum verwandeln. Man erhitzt dazu ein Gemenge von Baryumsulfat mit Kohle zur Rothgluth, wodurch das Sulfat zu Schwefelbaryum reducirt wird, das in Wasser löslich ist und mit Säuren sich leicht umsetzt. In der Technik stellt man als Ausgangsmaterial für andere Baryumsalze zuerst Baryumchlorid dar, indem man Schwerspat, Kohle und Chlorcalcium erhitzt. An Wasser giebt das Produkt nur Baryumchlorid ab:



Das metallische Baryum ist, ebenso wie das Strontium und Calcium, von Humphry Davy durch Elektrolyse dargestellt worden (1808); Bunsen benutzte dazu die geschmolzenen Chloride. Bequemer erhält man es auf folgende Weise. Man trägt in die gesättigte heisse Lösung von Chlorbaryum Natriumamalgam ein; das Natrium verdrängt alsdann das Baryum, das mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet. Das so erhaltene flüssige Baryumamalgam wird in Wasser geknetet, um alles Natrium zu entfernen und dann im Wasserstoffstrom bis zur Vertreibung des Quecksilbers erhitzt.

Das Baryum bildet ein hellgelbes Metall vom specif. Gewicht 3,6. Es schmilzt in der Rothglühhitze, ist aber nur schwer verdampfbar. An der Luft wird es rasch oxydirt; es zersetzt Wasser, ähnlich wie Natrium, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft.

Baryumoxyd BaO wird durch Glühen von Baryumnitrat als eine hellgraue, amorphe Masse vom specif. Gewicht 5,5 erhalten, die in der Knallgasflamme schmelzbar ist. Mit Wasser bildet es unter starker Erwärmung Baryumhydroxyd.

Baryumhydroxyd Ba(OH)₂, Aetzbaryt, wird auch aus concentrirten Lösungen der Baryumsalze durch Kali- oder Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak gefällt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 20 Theilen, beim Kochen in 3 Theilen Wasser. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es mit 8H₂O in tetragonalen Prismen oder Blättern. Die Lösung, Barytwasser genannt, ist stark alkalisch und verhält sich den Alkalien sehr ähnlich. An der Luft absorbirt sie Kohlendioxyd und trübt sich unter Ausscheidung von Baryumcarbonat. In der Rothglühhitze schmilzt der Aetzbaryt

unzersetzt (ähnlich den Aetzalkalien); beim Erkalten erstarrt er zu einer krystallinischen Masse.

Barymsuperoxyd BaO_2 , durch Erhitzen von Baryumoxyd (geglühtem Baryumnitrat) in einem Strome trockner, Kohlensäure-freier Luft oder Sauerstoff erhalten, enthält stets Baryumoxyd. Um es zu reinigen, zerreibt man das käufliche Superoxyd mit Wasser und trägt den Brei in sehr verdünnte Salzsäure ein, bis sie nahezu gesättigt ist. Zu der Lösung, die Baryumchlorid und Wasserstoffsuperoxyd enthält, fügt man überschüssiges Barytwasser. Es scheidet sich dann Barymsuperoxydhydrat $BaO_2 + 8H_2O$ in glänzenden Schuppen aus, die beim Erwärmen leicht Wasser verlieren und zu einem weissen Pulver von Barymsuperoxyd zerfallen. Das direct aus Baryumoxyd erhaltene Superoxyd ist eine harte graue Masse.

In verdünnten Säuren löst sich Barymsuperoxyd unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus ihm ozonhaltigen Sauerstoff. Beim starken Glühen (gegen 700°) zersetzt es sich in Baryumoxyd und Sauerstoff. Ueber seine Verwendung bei der technischen Darstellung von Sauerstoff s. S. 88. Es dient auch als Bleichmittel und zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.

Baryumchlorid $BaCl_2$ (s. oben) krystallisirt aus wässriger Lösung mit 2 Mol. H_2O in grossen rhombischen Tafeln, welche luftbeständig sind. Es löst sich leicht in Wasser und wirkt wie alle löslichen Baryumsalze giftig.

Baryumnitrat $(NO_3)_2Ba$ krystallisirt wasserfrei in glänzenden Octaëdern des regulären Systems, die sich in 12 Theilen kalten und 3 Theilen heissen Wassers lösen. Es dient in der Feuerwerkerei zu grünen Flammen. Im Grossen wird es durch Versetzen concentrirter Lösungen von Baryumchlorid mit Natronsalpeter dargestellt, wobei Baryumnitrat ausfällt.

Baryumsulfat SO_4Ba , schwefelsaures Baryum, findet sich in der Natur als Schwerspath in rhombischen Prismen krystallisirt, mit dem specif. Gewicht 4,6. Künstlich erhält man es durch Fällen der Baryumsalze mit Schwefelsäure, als ein weisses amorphes Pulver, das in Wasser und Säuren nahezu unlöslich ist. Das so erhaltene Baryumsulfat wird unter dem Namen Permanentweiss als Anstrichfarbe benutzt, als Ersatz für das giftige und leicht schwarz werdende Bleiweiss, vor dem es sich auch durch seine Unveränderlichkeit auszeichnet.

Uberschwefelsaures Baryum S_2O_8Ba (vgl. S. 212 u. 223), durch Verreiben des Ammoniumsalzes (s. dieses) mit Barythydrat zu erhalten, krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum in Prismen mit

4 Mol. Krystallwasser. Es zersetzt sich sehr bald unter Bildung von Baryumsulfat, Schwefelsäure und Sauerstoff: $S_2O_8Ba + H_2O = SO_4Ba + SO_4H_2 + O$.

Baryumcarbonat CO_3Ba , kohlensaures Baryum, kommt in glänzenden rhombischen Krystallen als Witherit vor, und wird aus den Lösungen der Baryumsalze durch lösliche Carbonate als weisses amorphes Pulver gefällt. In der Weissglühhitze schmilzt es und verliert etwas Kohlendioxyd.

Baryumsulfid BaS , durch Glühen von Baryumsulfat mit Kohle erhalten, löst sich in Wasser unter Zersetzung in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid.

Erkennung der Verbindungen der Erdalkalimetalle. Die Carbonate und Phosphate der Metalle dieser Gruppe sind in Wasser unlöslich; sie werden daher aus den wässerigen Lösungen der Salze durch lösliche Carbonate und Phosphate (der Alkalimetalle) gefällt. Die Sulfate sind auch in Säuren sehr schwer löslich, sie werden daher auch aus sauren Lösungen durch lösliche Sulfate oder freie Schwefelsäure gefällt; die Fällung ist auch beim Calciumsulfate eine vollständige, wenn der Lösung Alkohol zugesetzt wird. Die Hydrate der Erdalkalimetalle, die ja in Wasser nicht unlöslich sind, werden durch Aetzkali und Aetznatron nur aus concentrirten Lösungen ausgeschieden. Kieselfluorwasserstoffsäure giebt nur in den Lösungen der Baryumsalze einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum SiF_6Ba ; ebenso Kaliumchromat einen solchen von CrO_4Ba .

Kohlrausch und Rose bestimmten aus dem elektrischen Leitvermögen der Lösungen die Löslichkeit vieler der hier erwähnten sog. unlöslichen Salze. Nach ihnen vermag 1 Liter Wasser bei 15^0 zu lösen 0,1 mg Jodsilber; 0,4 mg Bromsilber; 0,5 mg Quecksilberjodid; 1,7 mg Chlorsilber; 3,1 mg Quecksilberchlorür; 2,6 mg Baryumsulfat; 107 mg Strontiumsulfat; 2070 mg Calciumsulfat; 13 mg Calciumcarbonat; 24 mg Baryumcarbonat; 3,8 mg Baryumchromat; 0,2 mg Bleichromat; 9 mg Magnesiumoxydhydrat. Vergl. Zeitschrift f. anorg. Chem. 5 (1894) 237.

Sehr kennzeichnend sind die durch die flüchtigen Verbindungen hervorgebrachten Flammenfärbungen: Calciumsalze färben röthlich gelb, Strontiumsalze kräftig carminroth, Baryumsalze gelblich grün. Diesen Flammenfärbungen entsprechen auch die Spectren. Das Calciumspectrum zeigt mehrere gelbe und orange Linien, ausserdem noch eine grüne und violette Linie (vgl. die Spectraltafel). Das Spectrum des Strontiums enthält ausser mehreren rothen Linien zwei sehr charakteristische Linien — eine orange und eine blaue. Das Baryumspectrum endlich besteht aus mehreren orangen,

gelben und grünen Linien, woraus sich besonders eine hellgrüne hervorhebt.

Diammoniumverbindungen.

In ähnlicher Beziehung wie das Ammoniak NH_3 zu den einwerthigen Alkalimetallen (s. S. 344) steht das Seite 147 erwähnte, von Curtius entdeckte Hydrazin oder Diamid N_2H_4 zu den zweiwerthigen Erdalkalimetallen.

Im Gegensatz zum Ammoniak ist das Diamid, wenn überhaupt da-seinsfähig, eine unbeständige Verbindung (s. S. 147). Dagegen ist sein Hydrat im Gegensatz zum hypothetischen Ammoniumoxydhydrat ein sehr beständiger Körper.

Wie das Ammoniak einsäurig wirkt, sollte das Diamid eine zwei-säurige Verbindung sein; man müsste also die Hydrazinsalze als Abkömmlinge des hypothetischen zweiwerthigen Radicals „Diammonium“ ($\text{H}_2\text{N.NH}_2$)^{II} betrachten, einem Gegenstück zu dem Radical „Ammonium“ s. S. 344. Durch dieses zweiwerthige Radical Diammonium treten die Hydrazinverbindungen an die Seite derjenigen der zweiwerthigen Erdalkalimetalle Baryum, Strontium und Calcium. Die Aehnlichkeit des Diammoniums mit den Erdalkalimetallen äussert sich auch in der Schwerlöslichkeit des Sulfats, ferner in dem Unvermögen, Alaune zu bilden.

Andererseits aber zeigt das Diammonium Eigenschaften, die es den Alkalimetallen nähern. Denn das Diammoniumhydrat $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ verhält sich in den weitaus meisten Fällen wie eine einsäurige Base. Das Chlorid $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ zerfällt schon unter 100° in Salzsäure und das Chlorid $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, das ohne völlige Zerstörung beim Erhitzen keine Salzsäure mehr abgibt. Das Hydrat $\text{N}_2\text{H}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_6(\text{OH})_2$ ist nur in wässriger Lösung beständig und geht beim Eindampfen in das unzersetzt siedende Hydrat $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ über. Es giebt nur ein Nitrat der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{NO}_3\text{H}$, nur ein Rhodanat $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{SCNH}$, nur ein Stickstoffdiammonium $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{N}_3\text{H}$.

Aus alledem geht hervor, dass das Diammonium wie als hypothetisches zweiwerthiges Radical (N_2H_6)^{II}, so auch als einwerthiges Radical (N_2H_5)^I in zahlreichen Verbindungen auftritt. Ferner ergibt sich, dass die Verbindungen, die das Radical (N_2H_5)^I enthalten, die beständigeren sind; z. B.

Unbeständige Diammoniumverbindungen:

$\text{N}_2\text{H}_6\cdot\text{OH}$ Dihydrat	$\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}$ Dichlorid	$\text{N}_2\text{H}_6\text{J}$ Dijodid	$\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ Sulfat
--	--	---	---

Beständige Diammoniumverbindungen:

$\text{N}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ Monohydrat	$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ Monochlorid	$\text{N}_2\text{H}_5\text{J}$ Monojodid	$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ Semisulfat	$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ Nitrat.
--	--	---	---	--

Die Hydrazinsalze krystallisiren meist gut; kennzeichnend für sie ist ihr starkes Reduktionsvermögen; aus ammoniakalischer Silberlösung wird metallisches Silber, aus alkalischer Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) Kupferoxydul und metallisches Kupfer, und aus saurer Goldchloridlösung Gold (Unterschied von Hydroxylamin) abgeschieden. Sie wirken stark giftig. Durch salpetrige Säure entsteht daraus, bei vorsichtigem Arbeiten, Stickstoffwasserstoff: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NO}_2\text{H} = \text{N}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, sonst Stick-

stoff. Auf Zusatz von Kupfersulfat zu Hydrazinsalzlösungen scheidet sich ein schwerlösliches Doppelsalz $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ aus, das zur Abscheidung von Hydrazin aus Lösungen und Gemischen benutzt werden kann. Ueber Nachweis mit Benzaldehyd (Benzalazin, Schmelzp. 93°) s. organ. Chemie. Vergl. Curtius u. Schrader, Journ. f. pract. Chem. **50** (1894) 311.

Diammoniumsulfat, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{N}_2\text{H}_6)\text{SO}_4$, kann aus den Lösungen aller anderen Hydrazinsalze durch Ausfällen mit Schwefelsäure erhalten werden. Glasglänzende Tafeln; in ungefähr 33 Theilen Wasser von 20° löslich. Verpufft bei raschem Erhitzen.

Diammoniumchlorid $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl} = (\text{N}_2\text{H}_6)\text{Cl}_2$, aus dem Sulfat durch Umsetzen mit Chlorbaryum zu erhalten, bildet grosse, glasglänzende reguläre Octaëder. Ist in Wasser leicht löslich; schmilzt gegen 200° unter Zersetzung; geht schon bei 100° allmählich in das Monohydrat über.

Aus dem Hydrazinsulfat kann durch Destillation mit Kalilauge **Hydrazinhydrat** (Diammoniummonohydrat) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{N}_2\text{H}_5)\text{OH}$ dargestellt werden. Es bildet eine lichtbrechende, etwas schwer bewegliche, an der Luft deutlich rauchende Flüssigkeit, die bei $739,5\text{ mm}$ Druck bei $118,5^\circ$ siedet. Es besitzt einen schwachen, aber nicht an Ammoniak erinnernden Geruch, schmeckt laugenartig, ist hygroskopisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Mit Alkohol und Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen. Unter -40° erstarrt es zu einer blättrig-kristallinischen Masse. Sein spec. Gewicht beträgt $1,03$ bei 21° . In Wasser sinkt es unter und mischt sich erst nach längerer Zeit damit. In reinem, conc. Zustande ist es haltbar; verdünnte wässrige Lösungen zersetzen sich mit der Zeit vollständig. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark. Seine Lösung und seine Dämpfe färben rothes Lackmuspapier blau. Bei 171° und 760 mm . Druck zerfällt es (der Dampfdruck nach) in Hydrazin und Wasser, im Vacuum bei 100° dagegen verdampft es unzersetzt. Auf viele Oxyde wirkt es stark reducirend, auf Chromsäure und auf Quecksilberoxyd unter Explosion. Ueber seine Constitution ist noch nichts mit Sicherheit bekannt. [Vgl. Curtius u. Schulz, Journ. f. pract. Chem. **42** (1890) 521, Curtius u. Schrader ebenda **50** (1894) 318].

Diammoniummonochlorid $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl} = (\text{N}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, durch Erhitzen des Dichlorids erhalten, krystallisirt in langen weissen Nadeln, Schmelzp. 89° . Leicht löslich in Wasser.

Diammoniumsemisulfat $(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ bildet sich beim Neutralisiren von Hydrazinhydrat mit Schwefelsäure. Es krystallisirt in grossen, zerfliesslichen Tafeln, die bei 85° schmelzen.

Bemerkenswerth ist noch das von Curtius aus Stickstoffammonium und Hydrazinhydrat dargestellte **Stickstoffdiammonium** $\text{N}_5\text{H}_5 = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H}$ $= (\text{N}_2\text{H}_5)\text{N}_3$, das Diammoniumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure. Das andere Salz, $\text{N}_8\text{H}_8 = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot (\text{N}_3\text{H})_2 = (\text{N}_2\text{H}_6)^{\text{II}}(\text{N}_3)_2$, das dem oben beschriebenen Dichlorid entsprechen würde, konnte nicht erhalten werden. Stickstoffdiammonium (Diammoniummonozid, wenn man die stickstoffwasserstoffsauren Salze als Azide bezeichnet) besteht aus grossen, glasglänzenden Prismen, die gegen 50° schmelzen, an der Luft zerfliessen und sich bei gewöhnlicher Temperatur, leichter noch mit Wasser- und Alkoholdämpfen

verflüchtigen. In Alkohol ist das Salz schwer löslich. Es brennt angezündet mit gelber Flamme ruhig ab, ohne Rauchbildung, ohne Rückstand. Durch schnelles Erhitzen an der Luft, bei Berührung mit weissglühendem Draht, durch Entzündung mittelst detonirender Metallazide oder Knallquecksilber tritt furchtbare Explosion ein, auch wenn das Salz zerflossen ist [Berl. Ber. 24 (1891) 3348; vgl. auch Stickstoffammonium, S. 347].

2. Metalle der Magnesiumgruppe.

Zu dieser Gruppe rechnet man gewöhnlich Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium. Indessen zeigen diese Metalle keine volle Analogie — wie das ihrer Stellung im periodischen System entspricht (vgl. S. 348). Die meisten Abweichungen zeigt das Beryllium, das sich dem Aluminium nähert, während Magnesium nicht nur dem Zink und Cadmium, sondern auch den Erdalkalimetallen Calcium, Strontium und Baryum ähnlich ist. Die Aehnlichkeit mit diesen äussert sich in der basischen Natur des Magnesiumoxydes, während es mit Zink und Cadmium hauptsächlich Isomorphismus der Verbindungen zeigt.

Beryllium und Magnesium stehen zu Calcium, Strontium und Baryum in ganz ähnlicher Beziehung wie Lithium und Natrium zu den Metallen der Kaliumgruppe. Der alkalische Charakter der Erdalkalimetalle, der vom Baryum zum Calcium stufenweise abnimmt (vgl. S. 349), schwächt sich im Magnesium und Beryllium, mit den niedrigsten Atomgewichten, fast ganz ab. Magnesium und Beryllium vermögen Wasser selbst in der Siedhitze nur schwierig zu zerlegen. Ihre Oxyde und Hydroxyde sind in Wasser nahezu unlöslich; die Hydroxyde zersetzen sich bei schwachem Erhitzen in die Oxyde und Wasser. Ihre kohlensauern Salze sind sehr unbeständig; auch ihre Chloride erleiden schon beim Austrocknen eine theilweise Zersetzung in Oxyd und Chlorwasserstoff. Noch deutlicher unterscheiden sich Magnesium und Beryllium von den Erdalkalimetallen durch die Löslichkeit ihrer Sulfate.

Diese besonderen Eigenschaften des Berylliums und Magnesiums zeigen sich auch am Zink und Cadmium, die mit den beiden ersten Metallen eine engere Gruppe bilden. Auch Zink und Cadmium vermögen Wasser in der Siedhitze nicht zu zerlegen, ihre Hydroxyde sind in Wasser unlöslich und wenig beständig, ihre Carbonate und Chlorverbindungen erleiden leicht Zersetzung, ihre Sulfate sind in Wasser leicht löslich. Die Aehnlichkeit äussert sich ferner im Isomorphismus ihrer meisten Verbindungen. So krystallisiren Magnesium- und Zinksulfat mit 7 Mol. Wasser in ganz

ähnlichen Formen. Lässt man die Lösung eines Gemenges beider Salze krystallisiren, so erhält man Krystalle mit wechselnden Mengen Zink und Magnesium; die Bildung solcher isomorpher Mischungen in beliebigen Verhältnissen ist ein Kennzeichen für den Isomorphismus chemisch ähnlicher Verbindungen.

Der Unterschied zwischen Beryllium und Magnesium einerseits und Zink und Cadmium andererseits spricht sich deutlich in ihren specif. Gewichten aus. Während jene zwei Elemente geringe spec. Gewichte besitzen (Be—1,64, Mg—1,75), gehören Zink und Cadmium (mit den specif. Gewichten 7,2 resp. 8,6) zu den sogenannten Schwermetallen (vgl. S. 293).

Der Unterschied im specif. Gewicht bedingt auch viele Unterschiede im chemischen Charakter. Die leichten Metalle (besonders die Alkali- und Erdalkalimetalle) bilden in Wasser leicht lösliche, beständige Schwefelverbindungen, während die Sulfide von Zink und Cadmium, wie die aller Schwermetalle, in Wasser und meistens auch in Säuren unlöslich sind; in dieser Beziehung verhalten sich Magnesium und Beryllium wie die Alkalimetalle, während Zink und Cadmium durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien aus den Lösungen ihrer Salze als Schwefelmetalle gefällt werden. Ferner sind die Oxyde der Leichtmetalle sehr beständig und werden durch Glühen mit Kohle nur dann reducirt, wenn sie leicht schmelzbar sind (wie Kalium- und Natriumoxyd); die Schwermetalle dagegen werden aus ihren Oxyden durch Kohle leicht ausgeschieden. Dem entsprechend sind Zinkoxyd und Cadmiumoxyd durch Kohle leicht reducirbar, während die Oxyde des Magnesiums und Berylliums nicht verändert werden.

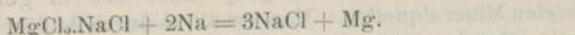
1. Magnesium.

Mg = 24,3.

Das Magnesium ist in der Natur sehr verbreitet, und zwar begleitet es fast immer das Calcium in dessen Verbindungen. Sein kohlensaures Salz kommt in derben Massen als Magnesit, in Rhomboëdern krystallisirt als Talkspath vor. Der Dolomit, der ganze Gebirgszüge bildet, ist ein isomorphes Gemenge von Calcium- und Magnesiumcarbonat. Ferner findet sich das Magnesium in den meisten natürlichen Silicaten; seine löslichen Salze sind in fast allen natürlichen Wässern enthalten.

Das metallische Magnesium kann durch Elektrolyse von Chlormagnesium (Bunsen 1852), oder durch Erhitzen desselben

mit Natrium (Bussy 1830) erhalten werden. Man gewann es früher durch Erhitzen des Doppelsalzes von Chlormagnesium und Chlornatrium mit metallischem Natrium und mit Flussspath als Flussmittel:



Gegenwärtig wird das Magnesium in grossem Maassstabe nach einem Verfahren von Grätzel durch Elektrolyse von Magnesiumchlorid, das in Tiegeln zum Schmelzen erhitzt wird, gewonnen.

Das Magnesium ist ein glänzendes, fast silberweisses Metall vom specif. Gewicht 1,75. Es ist zähe und dehnbar, und kann in der Wärme zu Draht gepresst und in dünne Bänder ausgewalzt werden. Es schmilzt gegen 800° und destillirt bei heller Rothglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich kaum an der Luft; beim Erhitzen verbrennt es mit äusserst intensivem, weissem Licht; indem das nicht flüchtige Magnesiumoxyd zum Glühen erhitzt wird. Das Magnesiumlicht ist sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen und wird daher zum Photographiren in dunklen Räumen benutzt. Anstatt des reinen Magnesiums wendet man gewöhnlich seine Legirung mit Zink an, die mit fast ebenso hellem Lichte brennt. Wegen der starken Lichtentwicklung findet gegenwärtig das Magnesium auch vielfach in der Feuerwerkerei Anwendung (Magnesiumfackeln).

Wasser wird durch Magnesium beim Kochen sehr langsam zersetzt. In verdünnten Säuren löst sich Magnesium leicht zu Salzen; durch die Alkalien wird es nicht angegriffen. Sehr viele Metalloxyde und Säuren geben, mit Magnesiumpulver erhitzt, ihren Sauerstoff ab und werden dadurch reducirt (vergl. S. 47 u. 268).

Magnesiumoxyd MgO oder **Magnesia** bildet sich beim Verbrennen des Magnesiums; gewöhnlich wird es durch Glühen des Hydroxydes oder des Carbonates erhalten (*Magnesia usta*). Es ist ein weisses, sehr voluminöses, amorphes Pulver, das in der Medicin Verwendung findet. Die schwach geglühte Magnesia verbindet sich mit Wasser unter schwacher Erwärmung zu Magnesiumhydroxyd. — Neuerdings wird in Stassfurt aus Chlormagnesiumlaugen, die bei der Darstellung von Chlorcalcium fallen, eine sehr gute Magnesia dargestellt, die zu feuerfesten Steinen Verwendung findet.

Magnesiumhydroxyd Mg(OH)_2 wird aus den Lösungen der Magnesiumsalze durch Kali- oder Natronlauge als gallertartiger Niederschlag gefällt, der, bei 100° getrocknet, ein weisses amorphes Pulver bildet. Es ist in Wasser und in Alkalien nahezu unlöslich; feuchtes Lackmuspapier wird jedoch davon blau gefärbt. Durch Lösungen der Ammoniumsalze wird es ziemlich leicht gelöst, wobei

sich lösliche Doppelsalze bilden. Das Magnesiumhydroxyd zieht an der Luft Kohlendioxyd an und bildet Magnesiumcarbonat. Bei schwachem Glühen zersetzt es sich in Magnesiumoxyd und Wasser.

Magnesiumchlorid $MgCl_2$ findet sich in geringer Menge in vielen Mineralquellen. Man erhält es durch Auflösen des Carbonates oder Oxydes in Salzsäure; im Grossen gewinnt man es als Nebenprodukt bei der technischen Darstellung von Chlorkalium (s. S. 321). Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt es mit $6H_2O$ in zerfliesslichen Krystallen, die mit Calciumchlorid isomorph sind. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle Wasser; zugleich aber findet eine theilweise Zersetzung des Magnesiumchlorids in Oxyd und Chlorwasserstoff statt:



Da das Magnesiumchlorid in grossen Mengen bei verschiedenen technischen Operationen gewonnen wird, so ist vielfach versucht worden, diese Reaction zur Darstellung von Salzsäure zu verwerthen, indem man über erhitztes Magnesiumchlorid Wasserdampf leitet. Neuerdings dampft man die betr. Laugen ein und entwässert das Magnesiumchlorid, wobei es zum Theil in Salzsäure und Magnesiumoxyd zerfällt; das zurückbleibende Magnesiumoxydchlorid liefert beim Erhitzen im Luftstrom Magnesiumoxyd und Chlor (Weldon-Pechiney; vergl. S. 52).

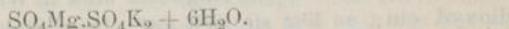
Zur Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid fügt man zu der wässerigen Magnesiumchlorid-Lösung Chlorammonium hinzu. Es bildet sich dann das Doppelsalz $MgCl_2 \cdot NH_4Cl + 6H_2O$. Beim Erhitzen verliert dasselbe zuerst Wasser und dann bei etwa 460° Chlorammonium; es hinterbleibt wasserfreies Magnesiumchlorid. Wasserhaltiges Magnesiumchlorid lässt sich auch durch Erhitzen im Salzsäurestrom in wasserfreies verwandeln. Dieses bildet eine blättrig krystallinische Masse, die bei 708° schmilzt und bei starker Rothglühhitze unzersetzt destillirt; an der Luft zerfliesst es schnell.

Aehnliche Doppelsalze wie mit Chlorammonium bildet das Chlormagnesium auch mit Chlorkalium und Chlorcalcium. Das Kaliumdoppelsalz $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$ findet sich als Mineral **Carnal-lit** in beträchtlichen Ablagerungen bei Stassfurt (v. S. 321).

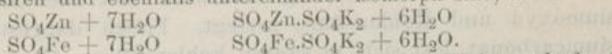
Magnesiumsulfat SO_4Mg , schwefelsaures Magnesium, gewöhnlich Bittersalz genannt, findet sich im Meerwasser und in vielen Mineralquellen (den Bitterwässern). Mit wechselndem Wassergehalte kommt es als **Kieserit** in grösseren Ablagerungen bei Stassfurt vor. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es aus Wasser mit 7 Mol. Wasser (Bittersalz) in vierseitigen rhombischen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind (bei 0° in 2 Theilen Wasser). Es hat einen bitter-salzigen Geschmack und dient als Abführmittel. Aus einer auf 70° erhitzten Lösung krystallisirt Magnesiumsulfat mit

6 Mol. Wasser; bei 0° aber mit 12 Mol. Wasser. Auf 150° erhitzt, verlieren diese Hydrate ihr Krystallwasser, mit Ausnahme eines Moleküls, das erst über 200° entweicht. Ein Molekül Wasser ist daher im Magnesiumsulfat fester gebunden als die anderen Moleküle. Aehnlich verhalten sich auch viele andere mit Wasser krystallisirende Salze: das mit den Salzen fester gebundene Wasser nennt man **Constitutionswasser**.

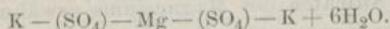
Das Magnesiumsulfat bildet mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze, die mit 6 Mol. Wasser in monoklinen Prismen krystallisiren, z. B.:



Dem Magnesiumsulfat sehr ähnlich sind die Sulfate von Zink und mehreren anderen Metallen, wie Eisen, Kobalt, Nickel, in der zweiwerthigen Verbindungsform (als Oxydule). Ihre Sulfate krystallisiren mit 7H₂O, sind mit einander isomorph und enthalten 1 Molekül Wasser fester gebunden. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bilden sie Doppelsalze, die mit 6H₂O krystallisiren und ebenfalls untereinander isomorph sind, z. B.:



Die Constitution dieser Doppelsalze kann in ähnlicher Weise aufgefasst werden, wie die von Kalium-natriumsulfat oder von gemischten Salzen anderer mehrbasischer Säuren (v. S. 302). Man kann annehmen, dass im gegebenen Falle das zweiwerthige Metall zwei Moleküle Schwefelsäure verbindet:



Magnesiumphosphate. Das tertiäre Phosphat (PO₄)₂Mg₃ begleitet in geringer Menge das tertiäre Calciumphosphat in den Knochen und der Pflanzenasche. Das secundäre Phosphat PO₄MgH + 7H₂O wird aus den löslichen Magnesiumsalzen durch Dinatriumphosphat (PO₄Na₂H) als ein in Wasser schwerlöslicher Niederschlag gefällt. Bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsalzen wird in demselben Falle das in Wasser unlösliche Magnesium-Ammoniumphosphat PO₄Mg(NH₄) + 6H₂O als krystallinisches Pulver gefällt. Dieses Doppelsalz findet sich im Guano, bildet sich beim Faulen des Harns, und ist zuweilen die Veranlassung zur Bildung von Harnsteinen. Das primäre Salz (PO₄H₂)₂Mg ist nicht erhalten worden.

Die Magnesiumsalze der Arsensäure (AsO₄H₃) sind denen der Phosphorsäure sehr ähnlich. Das Magnesium-Ammoniumarseniat AsO₄Mg(NH₄) + 6H₂O ist ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich.

Magnesiumcarbonat CO₃Mg findet sich in der Natur in Rhomboëdern krystallisirt (mit Kalkspath isomorph) als **Magnesitspath**, in derben Massen als **Magnesit**. In Verbindung mit Calciumcarbonat bildet es den **Dolomit**, welchem im reinen Zustande

die Formel $\text{CO}_3\text{Ca} \cdot \text{CO}_3\text{Mg}$ zukommt; gewöhnlich enthält er jedoch überschüssiges Calciumcarbonat. Fügt man zu der wässrigen Lösung eines Magnesiumsalzes Natrium- oder Kaliumcarbonat, so entweicht etwas Kohlendioxyd und wird ein weisser Niederschlag gefällt, der aus einem Gemenge von Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxyd besteht. Trocknet man den Niederschlag bei niedriger Temperatur, so erhält man ein weisses, sehr voluminöses Pulver, dessen Zusammensetzung meistens der Formel $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{CO}_3\text{Mg} + 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht: die in der Medicin angewandte *Magnesia alba*. Vertheilt man die *Magnesia alba* in Wasser und leitet Kohlendioxyd ein, so löst sie sich auf; beim Stehen an der Luft scheiden sich aus der Lösung Krystalle des neutralen Carbonates $\text{CO}_3\text{Mg} + 3\text{H}_2\text{O}$ aus, das beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd wieder in das basische Carbonat übergeht. Der natürlich vorkommende Magnesit CO_3Mg erleidet beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung und wird erst über 300° in Magnesiumoxyd und Kohlensäure zerlegt. Frisch dargestelltes Magnesiumcarbonat löst sich in sauren kohlensauren Alkalien und krystallisirt daraus als $4\text{MgCO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$.

Mit Kalium- und Ammoniumcarbonat bildet Magnesiumcarbonat isomorphe Doppelsalze, z. B. $\text{CO}_3\text{Mg} \cdot \text{CO}_3\text{K}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Unter den Silicaten des Magnesiums erwähnen wir den Olivin (SiO_4Mg_2), den Serpentin ($\text{Si}_2\text{O}_7\text{Mg}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$), Talk ($\text{Si}_2\text{O}_4\text{Mg}_4$) und Meerschaum ($\text{Si}_3\text{O}_8\text{Mg}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Sehr zahlreich sind die gemischten Silicate von Magnesium und Calcium; hierher gehören die Augite, die Hornblenden und der Asbest.

Stickstoffmagnesium Mg_3N_2 . Das schon mehrfach erwähnte Stickstoffmagnesium (s. S. 131, 139, 141), ist eine leichte, poröse, gelbliche Masse. Magnesium verbrennt zu dieser Verbindung, wenn es im Ammoniakstrom erhitzt wird: $\text{Mg}_3 + 2\text{NH}_3 = \text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2$. Auch wenn Magnesium in Stickstoff erhitzt wird, geht es in reines Stickstoffmagnesium über. Mit Wasser erhitzt sich dieses zum Sieden, wobei grosse Mengen Ammoniak entweichen [Paschkowezky, Journ. f. pract. Chem. 47 (1893) 89].

Erkennung der Magnesiumverbindungen. Aus den löslichen Magnesiumsalzen wird durch Kali- und Natronlauge Magnesiumhydroxyd gefällt; Kalium- und Natriumcarbonat fällen basisches Magnesiumcarbonat. Die Niederschläge sind in reinem Wasser und in Alkalien unlöslich, lösen sich aber leicht in Lösungen von Ammoniumsalzen. Bei deren Gegenwart bringen daher weder die freien Alkalien noch ihre Carbonate eine Fällung hervor. Dinatriumphosphat fällt bei Gegenwart von Ammoniak in Wasser unlösliches Magnesium-Ammoniumphosphat $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Beryllium.

Be = 9,1.

Das Beryllium nimmt unter den Metallen der zweiten Gruppe eine ähnliche Stellung ein, wie das Lithium unter denen der ersten Gruppe (vgl. S. 315 u. 348); in beiden Elementen, die in ihrer Gruppe das niedrigste Atomgewicht besitzen, ist der Gruppencharakter beträchtlich abgeschwächt oder noch nicht zum Ausdruck gelangt. Wie das Lithium manchen Eigenschaften nach sich dem Magnesium anschliesst, so nähert sich das Beryllium dem Aluminium. Gleich diesem wird das Beryllium durch Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, löst sich aber leicht, unter Entwicklung von Wasserstoff, in Kali- und Natronlauge. Das Berylliumoxyd löst sich wie Aluminiumoxyd in den Alkalien; es wird auch von ihm fast stets in seinen natürlichen Verbindungen begleitet. Ferner bildet das Sulfat des Berylliums, ähnlich dem des Aluminiums, mit Kaliumsulfat ein schwer lösliches Doppelsalz. Indessen steht das Beryllium seinen meisten Verbindungen nach dem Magnesium viel näher als dem Aluminium. Durch die Bestimmung der Dampfdichte des Berylliumchlorides (s. unten) ist jetzt das Atomgewicht und die Werthigkeit des Berylliums sicher festgestellt.

Das Beryllium kommt in der Natur nur selten vor, hauptsächlich im Beryll, einem Doppelsilicat von Aluminium und Beryllium ($(\text{SiO}_3)_6\text{Al}_2\text{Be}_3$). Der Smaragd hat dieselbe Zusammensetzung und ist nur durch eine geringe Menge Chromoxyd grün gefärbt. In diesen Edelsteinen wurde 1797 die Beryllerde durch Vauquelin entdeckt. Im Leukophan findet sich Beryllium als Silicat neben Aluminium, Fluor und Natrium, ebenso im Gadolinit neben Eisenoxydul mit Yttrium, Cer, Lanthan, und anderen seltenen Erden.

Das metallische Beryllium wird durch Glühen von Chlorberyllium oder besser von Chlorberyllium-Chlorkalium oder von Fluorberylliumkalium $\text{BeFl}_2, 2\text{KFl}$ mit Natrium erhalten (Wöhler und Bussy 1828); es ist ein weisses, dehnbares Metall vom specif. Gewicht 1,85. Seine specif. Wärme beträgt bei gewöhnlicher Temperatur 0,408, die Atomwärme daher 3,7 (vgl. S. 292). Es zersetzt Wasser noch nicht beim Kochen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es an der Luft nicht oxydirt. Erhitzt, brennt es an der Luft mit sehr hellem Licht, aber nur, wenn es fein zertheilt ist, nicht aber (wie das Magnesium) in fester Masse. Durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure, wie auch durch Kali- und Natronlauge wird es leicht gelöst.

Berylliumchlorid BeCl_2 wird ähnlich dem Aluminiumchlorid durch Glühen eines Gemenges von Berylliumoxyd und Kohle im Chlorstrom erhalten. Es sublimirt leicht in glänzenden Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Seine Dampfdichte beträgt bei $680-800^\circ$ 2,8 (Luft = 1) oder 40,3 (H = 1), entsprechend der Molekularformel $\text{BeCl}_2 = 79,9$ (Nilson). Reines Chlorid giebt mit Wasser eine farblose Lösung; es krystallisirt daraus mit $4\text{H}_2\text{O}$; beim Trocknen erleidet es, ähnlich dem Magnesiumchlorid, eine Zersetzung.

Die Salze des Berylliums haben einen süsslichen Geschmack, weshalb es auch Glycium genannt worden ist. Ammoniak scheidet aus den löslichen Salzen einen weissen gelatinösen Niederschlag von **Berylliumhydroxyd** $\text{Be}(\text{OH})_2$ aus. Er löst sich leicht in Kali- und Natronlauge und

in einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumcarbonat, wird aber beim Kochen daraus wieder abgeschieden. Beim Erhitzen zersetzt sich das Hydroxyd in Wasser und **Berylliumoxyd** BeO , das ein weisses amorphes Pulver vom specif. Gewicht 2,96 ist; specif. Wärme = 0,2471.

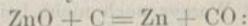
Berylliumsulfat SO_4Be krystallisirt aus Wasser je nach der Temperatur mit 4 oder 7 Mol. Wasser; bei 105° enthält es noch 2 Mol., bei $250-260^\circ$ wird es wasserfrei. Mit Magnesiumsulfat krystallisirt es in isomorpher Mischung. Das Doppelsalz $\text{SO}_4\text{Be} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist, ähnlich dem Alaune, in Wasser schwer löslich.

Wegen Reindarstellung von Berylliumverbindungen vgl. Krüss und Moraht, Berl. Ber. 23 (1890), 727 und Ann. Chem. 262 (1891), 38.

3. Zink.

Zn = 65,1.

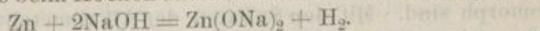
Die natürlichen Verbindungen der Schwermetalle (v. S. 366) haben meistens ein hohes specif. Gewicht, besitzen häufig Metallglanz, finden sich gewöhnlich in den ältern krystallinischen Gesteinen in Gängen oder Adern abgelagert und werden Erze genannt. Die wichtigsten Zinkerze sind der Edelgalmei (Zinkcarbonat CO_3Zn), der gewöhnliche Galmei (ein Gemenge von Zinksilicat und Zinkcarbonat), das Kieselzinkerz ($\text{SiO}_4\text{Zn}_2 + \text{H}_2\text{O}$) und die Zinkblende (Schwefelzink ZnS). Die Hauptfundorte dieser Erze liegen in Schlesien, Westfalen, England, Belgien, Spanien und Sardinien. Zur Abscheidung des metallischen Zinks wird der Galmei oder die Zinkblende durch Rösten an der Luft in Zinkoxyd übergeführt und dieses mit Kohle gemengt in thönernen cylindrischen Röhren geblüht. Hierbei wird das Oxyd reducirt:



das frei gewordene Zink destillirt über. In den Vorlagen sammelt sich neben geschmolzenem, zu festen Massen erstarrendem Zink auch ein graues Pulver an, das Zinkstaub genannt wird und aus einem Gemenge von Zinkoxyd mit fein zertheiltem metallischen Zink besteht. Der Zinkstaub wird in den Laboratorien als starkes Reductionsmittel angewandt.

Das metallische Zink besitzt eine bläulichweisse Farbe und zeigt grob-krystallinischen Bruch; sein specif. Gewicht beträgt 7—7,2. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde und lässt sich pulvern; bei $100-150^\circ$ wird es geschmeidig und kann in dünne Blätter gewalzt und zu Draht ausgezogen werden. Bei 200° wird es aufs neue spröde und lässt sich dann leicht stossen. Es schmilzt bei 420° und destillirt gegen 950° .

An feuchter Luft bedeckt sich das Zink mit einer dünnen Schicht von basischem Carbonat. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit sehr intensivem, bläulich-weißem Licht zu Zinkoxyd. Dichtes Zink zersetzt Wasser nur in der Rothgluth; der Zinkstaub wirkt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Von verdünnten Säuren wird völlig reines Zink bei gewöhnl. Temperatur nur sehr langsam angegriffen; durch Kali- oder Natronlauge, wie auch durch Ammoniak, wird es beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung gelöst:



Wegen seiner geringen Veränderlichkeit an der Luft wird das Zink als Zinkblech, zum Guss von Statuen und architektonischen Verzierungen und zum Verzinken von Eisenblech (galvanisirtes Eisen) vielfach verwendet. Ferner bildet es einen Bestandtheil vieler wichtiger Legirungen, wie Messing und Argentan (siehe diese).

Zinkhydroxyd $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wird aus den wässerigen Lösungen der Zinksalze durch Alkalien als ein weißes amorphes Pulver gefällt, das in Kali- und Natronlauge und in Ammoniak leicht löslich ist; beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Zinkoxyd.

Zinkoxyd ZnO wird gewöhnlich durch Glühen von gefällttem basischem Carbonat dargestellt. Es dient unter dem Namen Zinkweiss als sehr beständige weisse Farbe. Das durch Verbrennen von Zink erhaltene Zinkoxyd bildet eine weisse voluminöse, flockige Masse — früher *flores Zinci* oder *lana philosophica* genannt. Beim Erhitzen nimmt das Zinkoxyd eine gelbe Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwindet.

In der Natur kommt das Zinkoxyd als Rothzinkerz vor, das durch Beimengungen gefärbt ist.

Zinkchlorid ZnCl_2 (*Zincum chloratum*) wird durch Erhitzen von Zink in einem Chlorstrom, durch Verdampfen der Lösung von Zink in Salzsäure und durch Destillation von Zinksulfat mit Calciumchlorid erhalten. Es bildet eine weisse zerfliessliche Masse, die beim Erhitzen schmilzt und gegen 730° destillirt. In reiner wässriger Lösung zersetzt sich das Zinkchlorid beim Eindampfen theilweise (ähnlich wie Magnesiumchlorid) in Zinkoxyd und Chlorwasserstoff. Versetzt man die concentrirte Lösung von Zinkchlorid mit Zinkoxyd, so erhält man eine plastische Masse, die in kurzer Zeit erhärtet; ähnlich verhält sich auch ein Gemenge von Chlormagnesium und Magnesiumoxyd. In beiden Fällen beruht die Erhärtung auf der Bildung basischer Oxychloride, wie z. B. $\text{Zn} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet Zinkchlorid zerfliessliche Doppelsalze, wie $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$. Mit Ammoniak giebt es verschiedene Verbindungen,

unter denen sich $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ durch grosse Beständigkeit auszeichnet.

Zinksulfat SO_4Zn , schwefelsaures Zink, wird durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure erhalten. Im Grossen stellt man es gewöhnlich durch gelindes Rösten von Zinkblende (ZnS) dar; durch Auslaugen entzieht man der Masse das Zinksulfat. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser mit $7\text{H}_2\text{O}$ (Zinkvitriol, *Zincum sulfuricum*) in rhombischen Krystallen, die mit Bittersalz isomorph sind. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze, die 6 Mol. H_2O enthalten (S. 369).

Zinkcarbonat CO_3Zn , kohlenaures Zink, kommt natürlich als edler Galmei oder Zinkspath in rhomboëdrischen Krystallen vor, die mit dem Kalkspath isomorph sind. Fügt man zu der wässrigen Lösung eines Zinksalzes Natriumcarbonat, so scheiden sich basische Carbonate von wechselnder Zusammensetzung aus.

Zinksulfid ZnS findet sich natürlich als Zinkblende, die gewöhnlich durch Eisenoxyd oder andere Beimengungen braun gefärbt ist. Als weisser Niederschlag wird es durch Schwefelammonium aus löslichen Zinksalzen gefällt. Während geschmolzenes Zink mit Schwefel nur schwierig reagirt, verbindet sich Zinkstaub mit gepulvertem Schwefel sehr leicht und explosionsartig beim Erhitzen oder durch den Schlag mit dem Hammer. Das Zinksulfid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure; es wird daher durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Zinklösung gefällt. Diese Reaction dient zur Trennung des Zinks von andern Metallen. Zinksulfid findet als weisse Farbe Verwendung.

Zinksilicat $\text{SiO}_4\text{Zn}_2 + \text{H}_2\text{O}$ findet sich in rhomboëdrischen Krystallen als Kieselzinkerz und begleitet häufig den Galmei.

4. Cadmium.

$\text{Cd} = 111,8.$

Das Cadmium begleitet sehr häufig das Zink in seinen Erzen. Im schlesischen Galmei findet es sich zu 5 Procenten; es wurde darin 1817 von Hermann beobachtet und von Stromeyer kurz darauf als neues Element erkannt. Da es leichter flüchtig ist als Zink, so destillirt es bei dessen Gewinnung zuerst über und kann leicht aus den ersten Portionen des Destillates abgeschieden werden. Es ist ein weisses, zähes und ziemlich weiches Metall, vom speci-

fischen Gewicht 8,6. Es schmilzt bei 320° und siedet gegen 770° . An der Luft verändert es sich nur wenig. Erhitzt, verbrennt es unter Bildung eines braunen Rauches von Cadmiumoxyd. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwierig löslich; es löst sich aber leicht in Salpetersäure. Aus den löslichen Cadmiumsalzen scheidet Zink metallisches Cadmium aus.

Das spezifische Gewicht der Cadmiumdämpfe ist von St. Claire-Deville bei 1040° zu 3,9 (Luft = 1) oder 56 ($H = 1$) gefunden worden. Das Molekulargewicht des Cadmiums ist daher = 112. Da nun das Atomgewicht des Cadmiums (aus seiner spezifischen Wärme erschlossen) ebenfalls nahe 112 ist, so folgt daraus, dass das Gasmolekül des Cadmiums aus nur einem Atom besteht. Wir wissen, dass die Moleküle der andern Elemente in Gasform aus zwei oder mehr Atomen bestehen (O_2 , N_2 , P_4). Das Cadmium bildet demnach eine Ausnahme von dieser Regel. Aehnlich dem Cadmium verhält sich auch das Quecksilber und verhalten sich wahrscheinlich auch andere zweierthige Metalle, z. B. das Zink. Dies erinnert an das Verhalten der Kohlenstoffradicale: während die zwei- oder vierwerthigen Gruppen, z. B. Aethylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2 , im freien Zustande bestehen, können die einwerthigen Gruppen (wie CH_3 und CN) nicht frei auftreten, sondern verdoppeln sich, wenn sie aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden.

Unter den Verbindungen des Cadmiums seien erwähnt:

Cadmiumhydroxyd $Cd(OH)_2$ wird aus den löslichen Cadmiumsalzen durch Alkalien als ein weisses Pulver gefällt, das in Kali- und Natronlauge unlöslich, in Ammoniak aber leicht löslich ist.

Cadmiumoxyd CdO , durch Glühen von Cadmiumnitrat dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes braunschwarzes Pulver. Durch Glühen des Carbonats oder Hydroxyds wird es als braunes amorphes Pulver erhalten.

Cadmiumchlorid $CdCl_2$ krystallisirt aus Wasser mit $2H_2O$, und kann ohne Zersetzung getrocknet werden. Das wasserfreie Salz schmilzt gegen 540° und sublimirt in Schuppen.

Cadmiumjodid CdJ_2 , durch Vereinigung von Jod mit metallischem Cadmium bei Gegenwart von Wasser erhalten, krystallisirt aus Wasser in glänzenden hexagonalen Tafeln. Es findet in der Photographie Anwendung.

Cadmiumsulfat SO_4Cd , schwefelsaures Cadmium, krystallisirt aus Wasser, nicht wie die Sulfate von Zink und Magnesium mit $7H_2O$, sondern nur mit $\frac{8}{3}H_2O$; die Krystalle verwittern an der Luft. Dennoch bildet es mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, z. B. $SO_4Cd \cdot SO_4K_2 + 6H_2O$, die denen des Zinks und Magnesiums ganz ähnlich und isomorph damit sind (s. S. 369).

Cadmiumsulfid CdS findet sich in der Natur als **Greenockit** in gelben hexagonalen Prismen. Aus den Lösungen der Cadmium-

salze wird es durch Schwefelwasserstoff als gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver gefällt. Es dient als Malerfarbe.

Die Legirungen des Cadmiums besitzen meist einen niedrigen Schmelzpunkt. Cadmiumamalgame bildet, frisch bereitet, eine weiche plastische Masse, die in kurzer Zeit erhärtet; sie dient zum Plombiren der Zähne.

Die chemische Energie des Cadmiums ist schwächer als die des Zinks; dies äussert sich unter Andern darin, dass Cadmium durch Zink aus seinen Salzen verdrängt wird. Wir sahen, dass bei den Elementen der Gruppe des Kaliums und Calciums die chemische Wirksamkeit umgekehrt mit steigendem Atomgewicht zunimmt: Caesium wirkt kräftiger als Rubidium, Baryum kräftiger als Calcium. Es ist bemerkenswerth, dass fast durchgehends die zu den zweiten Untergruppen der sieben Hauptgruppen des periodischen Systems (vgl. S. 278) gehörenden elektronegativen Elemente mit steigendem Atomgewicht eine ähnliche Abschwächung der chemischen Energie aufweisen, wie die Glieder der Magnesiumgruppe: Kupfer verdrängt Silber, Phosphor ist energischer als Arsen und Antimon, Schwefel energischer als Selen und Tellur, Chlor verdrängt Brom und Jod.

Aehnliche Verhältnisse finden wir auch bei den thermochemischen Erscheinungen wieder, wobei die doppelte Periodicität der grossen Perioden und die Beziehungen der beiden Untergruppen Ca, Sr, Ba und Zn Cd, Hg zum Magnesium deutlich zum Vorschein kommen. Dem von Magnesium bis Baryum zunehmenden basischen Charakter entspricht die Zunahme der Wärmeentwicklung bei der Bildung ihrer Verbindungen, so z. B. der Chloride, Hydrate und Sulfhydrate:

(Mg,Cl ₂) = 151,0	(Mg,O,H ₂ O) = 148,9	(Mg,S,Aq) = —
(Ca,Cl ₂) = 170,2	(Ca,O,Aq) = 149,4	(Ca,S,Aq) = 98,3
(Sr,Cl ₂) = 184,5	(Sr,O,Aq) = 157,7	(Sr,S,Aq) = 106,6
(Ba,Cl ₂) = 194,5	(Ba,O,Aq) = 158,2	(Ba,S,Aq) = 107,1.

Dass bei den Hydraten die Zunahme so gering ist, erklärt sich wahrscheinlich durch die von Baryum zum Magnesium abnehmende Löslichkeit derselben, indem der Schwerlöslichkeit eine Wärmeentbindung (die Fällungswärme) entspricht. Ferner sei hier die Bildungswärme der kohlensauren Salze (aus den Metalloxyden und Kohlendioxyd) angeführt:

(CaO,CO ₂) = 42,5	(SrO,CO ₂) = 53,2	(BaO,CO ₂) = 55,9.
-------------------------------	-------------------------------	--------------------------------

Dem entsprechend ist das Calciumcarbonat weniger beständig und wird durch Erhitzen sehr viel leichter zerlegt als das Baryumcarbonat.

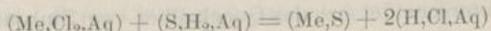
Anders als die Reihe der Erdalkalimetalle verhält sich die Reihe Mg, Zn, Cd, Hg, worin, der Abnahme des basischen Charakters entsprechend, die Wärmeentbindung allmählich geringer wird:

(Mg,Cl ₂) = 151,0	(Mg,O) = 145,0	(Mg,S) = —
(Zn,Cl ₂) = 97,2	(Zn,O) = 86,4	(Zn,S) = 41,3
(Cd,Cl ₂) = 93,2	(Cd,O) = 66,4	(Cd,S) = 33,9
(Hg,Cl ₂) = 54,5	(Hg,O) = 22,0	(Hg,S) = 6,8.

Vergleicht man diese Zahlen z. B. mit der Wärmemenge, die bei der Bildung von wässriger Salzsäure entwickelt wird (H,Cl,Aq = 39,3), so erklärt sich daraus das Verhalten der Metalle gegen Salzsäure. Alle Metalle, deren Chloride sich unter Freiwerden von mehr als 39,3 Cal. (auf 1 Aequ.

Metall berechnet) bilden, sind im Stande, verdünnte Salzsäure zu zerlegen. Dahin gehören die meisten Metalle; nur Quecksilber, Kupfer, Silber, Gold, Blei, Thallium und einige andere entwickeln eine geringere Wärmemenge und vermögen daher verdünnte Salzsäure nicht zu zerlegen (vgl. S. 304).

Ferner erklärt sich aus der geringen Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs ($S, H_2 = 4,5$), dass er durch alle Metalle leicht zerlegt wird. In gleicher Weise lässt sich mit Hinzurechnen der Lösungswärmen ($S, H_2, Aq = 9,2$) leicht finden, welche Metalle aus ihren Chloriden u. s. w. durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Ist in der thermochemischen Gleichung:



die Summe der Wärmeentwicklung auf der rechten Seite grösser als auf der linken, so findet die Reaction (Fällung der Metallsulfide) statt, im entgegengesetzten Fall wird das Sulfid durch verdünnte Salzsäure zerlegt.

Zu der Gruppe des Zinks und Cadmiums gehört, der Grösse seines Atomgewichts nach, auch das **Quecksilber**. Die Zusammengehörigkeit dieser drei Schwermetalle äussert sich in manchen Aehnlichkeiten der freien Elemente, wie auch ihrer Verbindungen (s. unten). Sie nehmen eine gleiche Stellung in den drei grossen Perioden ein (v. S. 278) und zeichnen sich in physikalischer Beziehung unter den heterologen Gliedern durch ihre leichte Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit aus, die sich in ihnen einem Maximum nähert. Diese Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit nimmt in der homologen Reihe Zn, Cd, Hg, ähnlich wie bei den Gliedern der Kaliumgruppe (s. S. 315), mit steigendem Atomgewicht und specif. Gewicht nach und nach zu:

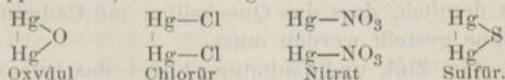
	Zn	Cd	Hg
Atomgewicht	65,1	111,8	199,8
Spec. Gew.	7,1	8,6	13,5
Schmelzpunkt	420°	320°	—39°
Siedepunkt	950°	770°	360°

Auch die Abstufung in der Bildungswärme ihrer Verbindungen (s. S. 376) zeigt deutlich, dass das Quecksilber mit Cadmium und Zink in eine Gruppe gestellt werden muss.

Gleich dem Zink und Cadmium bildet das Quecksilber Verbindungen der Form HgX_2 , worin es zweierthig erscheint, und die in manchen Beziehungen den entsprechenden Verbindungen des Zinks und Cadmiums ähnlich sind. So bildet das Quecksilbersulfat SO_4Hg mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, die mit

6 Mol. Wasser krystallisiren ($\text{SO}_4\text{Hg} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) und mit den Doppelsulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph sind (vgl. S. 369). Aber die Aehnlichkeit beschränkt sich nur auf wenige Verbindungen. Wie in jeder Gruppe die Gruppeneigenschaften mit zunehmendem Atomgewicht eine allmähliche Abänderung erfahren, so zeigt sich dies beim Quecksilber (mit dem hohen Atomgewicht 199) um so deutlicher, als das zur dritten grossen Periode gehörende Zwischenglied (vgl. S. 278) nicht bekannt ist. Besonders wesentlich unterscheidet sich das Quecksilber vom Zink und Cadmium dadurch, dass es ausser den Verbindungen der Form $\overset{\text{II}}{\text{HgX}}_2$ (den Oxydverbindungen) noch solche von der Form $\overset{\text{I}}{\text{HgX}}$ (Oxydulverbindungen) zu bilden vermag, worin es einwerthig erscheint. Wir begegnen hier der häufig zu beobachtenden Thatsache, dass ein und dasselbe Metall (ähnlich wie die meisten Metalloide) Verbindungen von zwei oder mehr Formen zu bilden vermag, die auf eine wechselnde Werthigkeit des Metalls zurückführbar sind. Und zwar zeigt es sich, dass die Verbindungen ein und desselben Metalles nach verschiedenen Formen oder Typen sich häufig wesentlicher von einander unterscheiden, als die Verbindungen verschiedener Metalle nach gleichen Typen. So sind die Oxydverbindungen des Quecksilbers $\overset{\text{II}}{\text{HgX}}_2$ den nach gleichem Typus zusammengesetzten Zink- und Cadmiumverbindungen ähnlich, während die Quecksilberoxydulverbindungen $\overset{\text{I}}{\text{HgX}}$ mit den nach gleichem Typus gebauten Kupferoxydul- ($\overset{\text{I}}{\text{CuX}}$) und Silberverbindungen ($\overset{\text{I}}{\text{AgX}}$) eine grosse Aehnlichkeit zeigen. Es ergiebt sich hieraus, dass die Aehnlichkeit der Verbindungen nicht allein durch die Natur der Metalle, sondern häufig in höherem Grade durch die Formen oder Typen, wonach sie zusammengesetzt sind, bedingt wird (vgl. S. 387).

Das Quecksilber scheint in seinen Oxydverbindungen zweiwerthig, in den Oxydulverbindungen aber einwerthig zu sein. Nach der Lehre von constanter Valenz ist jedoch das Quecksilberatom auch in den Oxydulverbindungen zweiwerthig. Man nimmt an, dass die Moleküle derselben doppelt so gross sind und dass darin je zwei Quecksilber-Atome eine zweiwerthige Gruppe bilden, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:



Quecksilber.

Hg = 199,8.

Das Quecksilber (*Hydrargyrum*) findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelquecksilber (Zinnober), neben anderen Sulfiden im Quecksilberfahlerz; seltener gediegen, in Form kleiner Tröpfchen in Gesteinmassen eingesprengt. Seine wichtigsten Fundorte sind Almaden in Spanien, Mexiko und Californien, Idria in Krain, Chile, Peru, China und Japan. Auch in Russland werden jetzt beträchtliche Mengen davon gewonnen.

Die metallurgische Abscheidung des Quecksilbers ist sehr einfach. Schwefelquecksilber wird in Flammöfen geröstet, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt und die Quecksilberdämpfe in geräumigen Kammern meist unter Zuhülfenahme von Wasser verdichtet werden. Oder man destillirt das Schwefelquecksilber mit Kalk oder Eisen aus gusseisernen Retorten. Das käufliche Quecksilber enthält gewöhnlich eine geringe Menge anderer Metalle aufgelöst. Um es zu reinigen, giesst man es in dünnem Strahle durch eine hohe Schicht von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, durch welche beigemengtes Zinn und Blei leichter gelöst werden als Quecksilber; schliesslich presst man es durch Gamsleder und destillirt es, am besten im Vacuum.

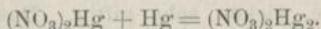
Das Quecksilber ist das einzige Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Sein specif. Gewicht beträgt bei 0° 13,59. Es erstarrt bei -39° und krystallisirt in regulären Octaëdern; es verdampft etwas schon bei mittlerer Temperatur und siedet bei 360°. Seine Dämpfe wirken sehr giftig. Das spec. Gewicht des Quecksilberdampfes beträgt 199,8 (H = 1) oder 6,91 (Luft = 1). Sein Molekulargewicht beträgt daher 199,8; da nun das Atomgewicht des Quecksilbers auch = 199,8, so besteht das Quecksilbermolekül, wie das des Cadmiums (S. 375), aus nur einem Atom. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Quecksilber nicht an der Luft; nahe der Siedetemperatur aber oxydirt es sich allmählich zu rothem Quecksilberoxyd. Salzsäure und kalte Schwefelsäure wirken auf Quecksilber nicht ein; durch heisse Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Quecksilbersulfat verwandelt. Durch Salpetersäure, selbst durch verdünnte, wird es leicht gelöst. Mit den Halogenen und mit Schwefel verbindet es sich schon bei mittlerer Temperatur.

Das Quecksilber löst fast alle Metalle (nicht Eisen) zu Legierungen, die Amalgame genannt werden. Mit Kalium und Natrium vereinigt es sich bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung.

nung. Falls der Gehalt an Kalium und Natrium über 3% beträgt, ist die Legirung fest und krystallinisch, bei geringerem Gehalt bleibt sie flüssig. Zinnamalgam wird zum Belegen von Spiegeln angewandt.

Zur Darstellung von Natrium-Amalgam bringt man das Natrium in möglichst grossen Stücken auf den Boden eines eisernen Tigels, überklemt es mit einem Drahtnetz, damit es nicht emporsteigen kann, und übergiesst es mit Quecksilber. Bei grösseren Mengen tritt die Reaction von selbst ein; schliesslich erhitzt man gelinde unter Umrühren.

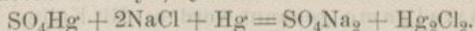
Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Oxydul- (Mercurio-), und die Oxyd- (Mercuri-) Verbindungen. Die ersten sind nach der Form HgX zusammengesetzt. Das Quecksilber erscheint in ihnen einwerthig; es ist jedoch wahrscheinlich, dass ihre Moleküle unvergast die verdoppelten Formeln Hg_2X_2 besitzen (vergl. S. 378). Die Oxydulverbindungen sind den Kupferoxydul- und Silberverbindungen in manchen Beziehungen ähnlich; so sind die Halogenverbindungen unlöslich und färben sich im Lichte. In den Oxydverbindungen HgX_2 ist das Quecksilber zweiwerthig und zeigt mit den Zink- und Cadmiumverbindungen manche Aehnlichkeit (vgl. S. 377). Die Oxydverbindungen bilden sich fast stets, wenn der mit dem Quecksilber reagirende Körper im Ueberschuss vorhanden ist; bei überschüssigem Quecksilber dagegen entstehen meist Oxydulverbindungen. Es gehen daher die Oxydverbindungen durch Aufnahme von Quecksilber in Oxydulverbindungen über, z. B.:



Die Oxydulverbindungen werden durch Oxydationsmittel in Oxydverbindungen übergeführt; diese werden dagegen durch reducirende Substanzen in jene verwandelt (s. S. 383).

Oxydulverbindungen des Quecksilbers.

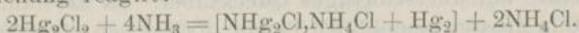
Quecksilberchlorür $HgCl$ oder Hg_2Cl_2 , Mercuriochlorid, Calomel, *Hydrargyrum chloratum*, scheidet sich als weisser, amorpher Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung von Quecksilberoxydulsalzen Salzsäure oder lösliche Chlormetalle hinzufügt. Gewöhnlich stellt man es durch Sublimation von Quecksilberchlorid mit Quecksilber dar; oder man sublimirt ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, Quecksilber und Chlornatrium:



Es bildet dann eine strahlig krystallinische Masse (quadratische

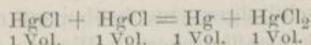
Prismen), vom specif. Gewicht 7,2. Das Quecksilberchlorür ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich; am Licht zersetzt es sich allmählich unter Ausscheidung von Quecksilber. Erhitzt, sublimirt es ohne zu schmelzen. Durch Einwirkung starker Säuren und heisser concentrirter Lösungen von Calciumchlorid und von Chloralkalien wird es in Quecksilberoxydsalz und freies Quecksilber verwandelt.

Uebergiesst man Quecksilberchlorür mit Ammoniak, so färbt es sich schwarz (daher der Name Calomel — von *καλομελιος*, schön schwarz), indem es neueren Untersuchungen zufolge nach folgender Gleichung reagirt:



Die Verbindung NH_2Cl würde als Chlorammonium NH_4Cl zu betrachten sein, worin 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Quecksilber ersetzt sind. Wahrscheinlich entsteht zuerst die Verbindung $\text{N}(\text{Hg}_2)_2\text{Cl}$, d. h. ein Salmiak, dessen Wasserstoffe durch 2 zweiwerthige Gruppen $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ vertreten sind; diese Verbindung zerfällt aber in NH_2Cl und Hg_2 .

Die Dampfdichte der Calomeldämpfe ist bei ungefähr 400° , wie zuerst Mitscherlich nachwies, und Deville und Troost, Rieth und Odling bestätigten, 117,6 ($H = 1$); das Molekulargewicht würde demnach 235,2 betragen und der Formel HgCl (235,2) entsprechen. Wie man schon früher vermuthete, und V. Meyer und Harris im Gegensatz zu Fileti neuerdings nachgewiesen haben [Berl. Ber. 27 (1895) 364], zerfällt jedoch das Calomel vollständig in Quecksilber und Quecksilberchlorid; dieses Gemisch besitzt aber dieselbe Dampfdichte, wie sie unzersetztes Calomel zeigen würde:



Aus der Dampfdichte lässt sich demnach kein Schluss auf die Molekülgrösse des Quecksilberchlorürs ziehen. Fileti versuchte die Dissociation des Calomels zu verhindern, indem er es in einer Atmosphäre von Quecksilberchlorid verdampfte. Die Dissociation eines Körpers wird nämlich durch Druck verhindert und ebenso, wenn man ihn im Dampf eines seiner Componenten erhitzt. Fileti fand auch dann die Dichte 117,6. Nach Horstmann ist jedoch dieser Versuch belanglos, da die Dissociation eines Körpers durch Zusatz eines der Dissociationsproducte nur dann gehindert wird, wenn der in Frage stehende Körper zum Theil unverändert in den Gaszustand übergeht, was bei Calomel nicht zutrifft (vergl. S. 157). — Aus elektrochemischen Versuchen glaubt man schliessen zu müssen, dem Quecksilberchlorür komme die einfache Formel HgCl zu.

Stickstoffquecksilberoxydul (Stickstoffcalomel) N_3Hg oder $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, durch Versetzen der Lösungen der Stickstoffwasserstoffsäure oder ihrer Alkalisalze mit Mercurinitrat erhalten, ist in Wasser ganz unlöslich. Es bildet mikrokristallinische Nadelchen, die sich am Lichte gelb und mit Ammoniak, wie Calomel schwarz färben. Durch Erhitzen oder Schlag detonirt es mit grosser Heftigkeit; diese Auflösung in die Elemente erfolgt mit glänzend blauem Lichte (vgl. S. 363).

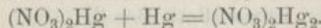
Quecksilberjodür HgJ oder Hg_2J_2 wird durch Zusammenreiben von Quecksilber (8 Th.) mit Jod (5 Th.) erhalten, oder indem man

Mercuronitrat mit Jodkalium fällt. Es bildet ein grünliches Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Im Licht wird es in Quecksilberjodid und Quecksilber zerlegt, ebenso durch wässrige Lösungen von Jodkalium.

Quecksilberoxydul Hg_2O , Mercurooxyd, ist ein schwarzer Körper, der durch Einwirkung von Kali- oder Natronlauge auf Quecksilberoxydulsalz entsteht. Im Licht oder beim Erwärmen auf 100° zersetzt es sich in Quecksilberoxyd und Quecksilber.

Mercuronitrat NO_3Hg oder $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, salpetersaures Quecksilberoxydul, entsteht bei der Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber. Es krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in grossen monoklinen Tafeln. Es löst sich leicht in Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist; durch reines Wasser aber wird es theilweise zersetzt unter Abscheidung eines hellgelben basischen Salzes $\text{Hg}_2\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO}_3 \end{matrix}$.

Die salpetersaure Lösung des Mercuronitrats oxydirt sich an der Luft und geht allmählich in Mercurinitrat über; man verhindert dies, indem man zu der Lösung metallisches Quecksilber hinzufügt, wodurch das Oxydsalz wieder in Oxydulsalz verwandelt wird:

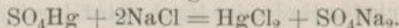


Mercurosulfat SO_4Hg_2 , schwefelsaures Quecksilberoxydul, bildet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure beim schwachen Erwärmen von überschüssigem Quecksilber mit conc. Schwefelsäure; es scheidet sich als krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, wenn man der Lösung von Mercuronitrat Schwefelsäure hinzufügt. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Bildung von schwefliger Säure, Sauerstoff und Quecksilber.

Mercurosulfid Hg_2S , Quecksilbersulfür, wird durch Kaliumhydrosulfid aus der verdünnten Lösung von Mercuronitrat als schwarzer Niederschlag gefällt. Bei gelindem Erwärmen zersetzt es sich in Mercurisulfid und Quecksilber.

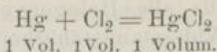
Oxydverbindungen des Quecksilbers.

Quecksilberchlorid HgCl_2 , Merurichlorid, Sublimat, *Hydrargyrum bichloratum*, bildet sich beim Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure, oder von metallischem Quecksilber in Königswasser. Im Grossen wird es durch Sublimation eines Gemenges von Mercurisulfat mit Kochsalz gewonnen:

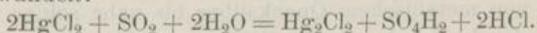


Es krystallisirt aus Wasser in feinen rhombischen Prismen und

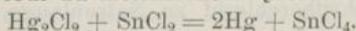
löst sich bei mittlerer Temperatur in 15 Theilen, bei 100° in 2 Theilen Wasser; in Alkohol ist es noch leichter löslich. Specif. Gewicht 5,4. Es schmilzt bei 265° und siedet bei 307°. Sein kritischer Druck liegt bei 420 Mm. (vergl. S. 259). Die Dampfdichte beträgt 135,2 (H=1), entsprechend der Molekularformel $\text{HgCl}_2 (=270,5)$:



Durch reducirende Substanzen, wie schweflige Säure und Zinnchlorür wird das Quecksilberchlorid in unlösliches Quecksilberchlorür verwandelt:



Durch Zinnchlorür wird in gleicher Weise zuerst Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 gefällt ($2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$), das durch überschüssiges Zinnchlorür zu metallischem Quecksilber reducirt wird:



Das Quecksilberchlorid bildet sehr leicht mit Chlormetallen Doppelsalze z. B. $\text{HgCl}_2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Auf der Bildung eines solchen Doppelsalzes beruht es, dass die sauer reagirende wässrige Lösung von Quecksilberchlorid auf Zusatz von Chlornatrium neutral wird. Fügt man zu Sublimatlösung Ammoniak, so wird ein schwerer, weisser Niederschlag gefällt, dessen Zusammensetzung mit der Concentration, der Temperatur, dem Mengenverhältniss zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniak wechselt. Dem nach Vorschrift des Arzneibuches dargestellten Präparate, dem *weissen Quecksilber-Präcipitat* (*Hydrargyrum praecipitatum album*), kommt die Formel HgClNH_2 zu. Diese Verbindung kann als Quecksilberchlorid betrachtet werden, worin ein Chloratom durch die Amidogruppe NH_2 ersetzt ist: $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, *Quecksilberamidchlorid*; oder als Chlorammonium NH_4Cl , worin 2 Wasserstoffatome durch ein Quecksilberatom vertreten sind: NH_2HgCl , *Mercuriammoniumchlorid*. Aehnliche Mercuri- und Mercurioammoniumverbindungen sind in grosser Zahl bekannt.

Quecksilberjodid HgJ_2 , Mercurijodid, *Hydrargyrum bijodatatum*, entsteht durch direkte Vereinigung von Quecksilber mit Jod. Fügt man zu der Lösung von Quecksilberchlorid Jodkalium, so scheidet sich Mercurijodid als gelber Niederschlag aus, der sogleich roth wird. In Quecksilberchlorid- und in Jodkalium-Lösung ist es leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt es in schön rothen quadratischen Octaëdern. Erwärmt man trockenes Quecksilberjodid auf 150°, so wird es plötzlich gelb; bei 223° schmilzt es; schon vorher sublimirt es in gelben glänzenden rhombischen Nadeln. Berührt man die gelben Nadeln mit einem festen Körper, so werden sie unter Wärme-

entwicklung roth und verwandeln sich in ein Gefüge von quadratischen Octaëdern. Das Quecksilberjodid ist mithin dimorph. Aus Methylenjodid CH_2J_2 , von dem 100 Theile bei 100° 16,6 Theile Quecksilberjodid aufnehmen, krystallisirt es, je nach der Temperatur, in der gelben oder in der rothen Form.

Bemerkenswerth für alle Halogenverbindungen des Quecksilbers ist ihre grosse Widerstandsfähigkeit gegen conc. Schwefelsäure. Selbst in der Hitze wird durch diese das Halogen nur langsam ausgetrieben.

Quecksilberoxyd HgO , Mercurioxyd, wird durch andauerndes Erhitzen von metallischem Quecksilber bis nahe seiner Siedetemperatur an der Luft, oder durch Glühen von Mercurio- oder Mercurinitrat als ein rothes krystallinisches Pulver vom specif. Gewicht 11,2 erhalten (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*). Fügt man eine Lösung von Quecksilberchlorid zu Natronlauge, so scheidet sich Quecksilberoxyd als gelber, amorpher Niederschlag aus (*Hydr. oxyd. flavum via humida paratum*). Beide Modificationen werden beim Erhitzen schwarz und hiernach beim Erkalten gelbroth. Gegen 400° zerfällt Mercurioxyd in Quecksilber und Sauerstoff.

Das Quecksilberoxyd vereinigt sich direct mit Ammoniak zu dem Körper $2\text{HgO} \cdot \text{NH}_3$, der beim Erhitzen heftig explodirt.

Mercurinitrat $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$, salpetersaures Quecksilberoxyd, ist nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten, da es grosse Neigung besitzt, basische Salze zu bilden. Seine Lösung entsteht beim Auflösen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd in überschüssiger heisser Salpetersäure. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich das basische Salz $(\text{NO}_3)_2\text{Hg} \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus, das durch Kochen mit Wasser in reines Quecksilberoxyd verwandelt wird.

Mercurisulfat SO_4Hg , schwefelsaures Quecksilberoxyd, entsteht beim Erwärmen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure. Es bildet eine unlösliche, weisse, krystallinische Masse, die beim Erhitzen gelb wird. Mit wenig Wasser bildet es das Hydrat $\text{SO}_4\text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$, das durch mehr Wasser in Schwefelsäure und in das gelbe, unlösliche basische Salz $\text{SO}_4\text{Hg} \cdot 2\text{HgO}$ (*Turpetum minerale*) zersetzt wird.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet Mercurisulfat Doppelsalze, z. B. $\text{SO}_4\text{Hg} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, die mit den entsprechenden Doppelsalzen der Magnesiumgruppe isomorph sind (Seite 369).

Mercurisulfid HgS , Quecksilbersulfid, findet sich in der Natur als Zinnober, meist in strahlig krystallinischen Massen von dunkelrother Farbe. Künstlich erhält man es durch Zusammenreiben von Quecksilber mit Schwefelblumen und Wasser, oder durch Fällun

einer Lösung von Quecksilberoxydsalz mit Schwefelwasserstoff, als einen schwarzen mikrokrystallinischen Niederschlag. Erhitzt man das schwarze Quecksilbersulfid bei Abschluss von Luft, so sublimirt es als dunkelrothe Masse von strahlig krystallinischer Structur, die dem natürlichen Zinnober ganz ähnlich ist. Eine Umwandlung der schwarzen Modification in die rothe erreicht man auch durch längeres Erwärmen derselben mit einer Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium auf 50°. Das so erhaltene rothe Quecksilbersulfid wird als künstlicher Zinnober in der Malerei angewandt.

Die Quecksilberverbindungen können leicht durch folgende Reactionen erkannt werden. Glüht man sie mit trockenem Natriumcarbonat, so entweicht Quecksilber, das (wenn man die Operation in einem Reagirgläschen ausführt) sich an den Wänden in metallischen Tröpfchen absetzt. Zinn, Kupfer, Zink scheiden aus den Quecksilberlösungen metallisches Quecksilber aus; taucht man in die Lösungen ein reines Kupferblech, so setzt sich das Quecksilber als grauer Ueberzug ab, der nach dem Reiben metallglänzend wird. Die Oxydulverbindungen lassen sich von Oxydverbindungen durch ihre Fällbarkeit mittelst Salzsäure unterscheiden.

Kupfer, Silber und Gold.

Kupfer, Silber und Gold stehen der Grösse ihrer Atomgewichte nach in einer ähnlichen Beziehung zu den Metallen der Alkaligruppe, besonders zum Natrium, wie Zink, Cadmium und Quecksilber zum Magnesium:

Na = 22,99	Mg = 24,3
Cu = 63,3	Zn = 65,1
Ag = 107,66	Cd = 111,7
Au = 196,7	Hg = 199,8.

Sie nehmen eine ganz analoge Stellung in den drei grossen Perioden des periodischen Systems der Elemente ein (vgl. S. 278) und bilden den Uebergang von den Elementen der Gruppe VIII, insbesondere von Kobalt, Palladium und Platin, zu den weniger basischen Elementen der Gruppe II — dem Zink, Cadmium und Quecksilber:

Co = 59,3	Cu = 63,3	Zn = 65,1
Pd = 106	Ag = 107,66	Cd = 111,8
Pt = 194,3	Au = 197,7	Hg = 199,8.

Diese mittlere Stellung der drei zu besprechenden Elemente zeigt sich deutlich in ihrem ganzen physikalischen Verhalten. Während die Elemente der Gruppe VIII, mit den letzten Gliedern Kobalt, Palladium und Platin, sehr schwer schmelzbar und nicht flüchtig sind, bilden Kupfer, Silber und Gold ihrer Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit nach den Uebergang zu den leicht schmelzbaren und flüchtigen Elementen Zink, Cadmium und Quecksilber. Eine gleiche mittlere Stellung nehmen sie auch nach ihren Ausdehnungscoefficienten, nach ihren Atomvolumen (vgl. S. 290) und nach anderen physikalischen Eigenschaften ein. Es ist bemerkenswerth, dass die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität im Kupfer, Silber und Gold ein Maximum erreicht.

Wie die physikalischen Eigenschaften der freien Elemente, so werden auch die Eigenschaften ihrer Verbindungen und namentlich die Verbindungsformen, die auf der Werthigkeit der Elemente beruhen, durch die Stellung im periodischen System in weitem Maasse bestimmt. Der zweifachen Periodicität der grossen Perioden entsprechend (vgl. S. 280), schliessen sich Kupfer, Silber und Gold der Gruppe I und besonders dem Natrium an, ebenso wie die nächstfolgenden Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber sich der Gruppe II und dem Magnesium anreihen. Dem entsprechend bilden Kupfer,

Silber und Gold, gleich dem Natrium, Verbindungen der Form MeX ,^I worin sie einwerthig erscheinen. Einige dieser Verbindungen sind miteinander isomorph; so krystallisiren Chlornatrium NaCl , Kupferchlorür CuCl und Chlorsilber AgCl in Formen des regulären Systems. Ebenso ist das Silbersulfat SO_4Ag_2 isomorph mit Natriumsulfat SO_4Na_2 ; desgleichen einige andere Salze dieser beiden Metalle.

Aber auf diese wenigen, so zu sagen äusseren Eigenschaften beschränkt sich auch beinahe die Aehnlichkeit von Kupfer, Silber und Gold mit dem Natrium. Aehnlich wie die Schwermetalle Zink, Cadmium und Quecksilber vielen Eigenschaften nach von dem Leichtmetall Magnesium abweichen (S. 365), ebenso unterscheiden sich auch, und zwar in noch höherem Grade, die ein hohes spec. Gewicht besitzenden Metalle Kupfer, Silber und Gold von dem leichten Alkali-
metall Natrium. Sie zeigen alle den Schwermetallen zukommenden Eigenschaften, die sich namentlich in der Unlöslichkeit der Oxyde, Sulfide und vieler Salze ausprägen. Ihr vom Natrium abweichender Charakter erklärt sich daraus, dass sie wesentlich den drei grossen Perioden angehören und nur in entfernterem Grade sich den Alkali-
metallen nebenordnen. Besonders abweichend ist das Verhalten des

Goldes mit dem hohen Atomgewicht 196,7, das hierin ganz dem Quecksilber entspricht (vgl. S. 377).

Die nach der Form $\overset{\text{I}}{\text{MeX}}$ gebauten Verbindungen von Kupfer, Silber und Gold, worin diese einwerthig erscheinen, zeigen in ihren physikalischen wie auch chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit einander. So sind die Chloride CuCl , AgCl und AuCl weiss und in Wasser unlöslich, lösen sich aber in conc. Salzsäure, Ammoniak, unterschwefligsauren Alkalien u. a., und bilden mit andern Chloriden Doppelverbindungen, die einander sehr ähnlich sind. Während das Silber aber nur Verbindungen der Form

$\overset{\text{I}}{\text{AgX}}$ eingeht, vermögen Kupfer und Gold Verbindungen noch anderer Form zu geben; und zwar bildet das Kupfer ausser den Oxydul- oder Cuproverbindungen $\overset{\text{I}}{\text{CuX}}$ noch die Oxyd- oder Cu-

priverbindungen $\overset{\text{II}}{\text{CuX}_2}$, worin es zweiwerthig erscheint. Diese Oxydverbindungen des Kupfers sind viel beständiger als die Oxydulverbindungen und stellen die gewöhnlichen Salze des Kupfers dar. Das Gold dagegen bildet ausser den Oxydulverbindungen

$\overset{\text{I}}{\text{AuX}}$ noch solche der Form $\overset{\text{III}}{\text{AuX}_3}$ (Oxyd- oder Auriverbindungen), worin es dreiverthig auftritt, vgl. Thalliumgruppe.

Während in den Oxydulverbindungen Kupfer und Gold dem Silber (und in entfernterem Grade dem Natrium) gleichen, zeigen die Oxydverbindungen des Kupfers eine grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe und anderer Metalle in ihrer zweiwerthigen Verbindungsform. So sind die schwefelsauren Salze von Magnesium, Zink, Kupferoxyd (CuO), Eisenoxydul (FeO), Nickeloxydul (NiO), Kobaltoxydul (CoO), Manganoxydul (MnO) ganz gleich gebaut, einander sehr ähnlich und isomorph, und bilden mit den Alkalisulfaten Doppelsalze (vgl. S. 369) derselben Form und Zusammensetzung. Ebenso sind die kohlen-sauren Salze

$\overset{\text{II}}{(\text{MeCO}_3)}$, die chlo-sauren und bromsauren Salze $\overset{\text{II}}{(\text{MeCl}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O})}$ unter einander isomorph. Das Gold dagegen zeigt in seinen Oxyd-

verbindungen $\overset{\text{III}}{\text{AuX}_3}$ einige Aehnlichkeit mit den Verbindungen des

Aluminiums ($\overset{\text{III}}{\text{AlX}_3}$), Indiums ($\overset{\text{III}}{\text{InX}_3}$) und anderer dreiverthiger Metalle. Wir finden hier, wie schon beim Quecksilber (S. 378), dass die Aehnlichkeit der Verbindungen der Metalle durch die Gleichheit der Formen oder Typen, wonach sie zusammengesetzt sind, d. h. durch die Werthigkeit der Metalle bedingt wird. Wenn

ein Metall mehrere Verbindungsreihen nach verschiedenen Typen bildet, so ist gewöhnlich jede Reihe den nach gleichem Typus gebildeten Verbindungen anderer Metalle ähnlich. In dieser Weise zeigt sich die Aehnlichkeit der Verbindungen folgender Typen oder Verbindungsstufen:

Na_2O	Ag_2O	Cu_2O	Au_2O	Tl_2O
Natriumoxyd	Silberoxyd	Kupferoxydul	Goldoxydul	Thalliumoxydul
MgO	ZnO	CuO	FeO	HgO
Magnesiumoxyd	Zinkoxyd	Kupferoxyd	Eisenoxydul	Quecksilberoxyd
Al_2O_3	Fe_2O_3	Au_2O_3	Tl_2O_3	
Aluminiumoxyd	Eisenoxyd	Goldoxyd	Thalliumoxyd.	

Der mit der Verbindungsstufe oder der Werthigkeit der Metalle wechselnde Charakter ihrer Verbindungen spricht sich, wie wir sehen werden, besonders deutlich beim Chrom, Mangan und Eisen aus. In der einwerthigen Verbindungsstufe zeigen auch die Schwermetalle einen stark positiven basischen Charakter. So sind Silberoxyd (Ag_2O) und Thalliumoxydul (Tl_2O) starke Basen, die mit Säuren neutral reagirende Salze bilden, und auch das Kupferoxydul und Goldoxydul sind stärker basisch als ihre höheren Oxydationsformen. In der dreiwertigen Verbindungsstufe tritt schon ein metallofder Charakterzug der Metalle, der saure ihrer Oxyde hervor. So kann in den Hydroxylverbindungen des Aluminiums, Indiums und Goldes, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$ und $\text{Au}(\text{OH})_3$, Wasserstoff durch Alkalimetalle vertreten werden, ähnlich wie in der Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$. Die höheren Oxydationsstufen der Metalle zeigen, gleich denen der Metallofde, bereits den Säure-Charakter (wie PbO_2 , PtO_2 , CrO_3 , FeO_3), der nur durch ein hohes Atomgewicht des Metalles abgeschwächt wird (wie in PbO_2 und PtO_2). In geringerem, wenn auch nicht unwesentlichem Maasse wird der Charakter der Verbindung durch die Stellung der Elemente im periodischen System, d. h. durch das Atomgewicht, beeinflusst. Demnach sind die Eigenschaften der Metallverbindungen nicht nur durch die Natur der Metalle, sondern bis zu einem hohen Grade auch durch die Verbindungsformen beeinflusst. Die Verbindungsformen der Elemente und besonders der Metalle werden aber, wenn auch nicht vollständig, so doch bis zu einem bedeutenden Grade durch das periodische System, wie es schon bis jetzt erschlossen ist, gegeben (vgl. S. 281 und 423).

Die Zusammengehörigkeit von Kupfer, Silber und Gold zu einer Gruppe äussert sich auch in der Bildungswärme ihrer Verbindungen von der Form MeX :

$(\text{Na}, \text{Cl}) = 97,6$	$(\text{Na}_2, \text{O}) = 100,2$	$(\text{Na}_2, \text{S}) = 88,0$
$(\text{Cu}, \text{Cl}) = 32,8$	$(\text{Cu}_2, \text{O}) = 40,8$	$(\text{Cu}_2, \text{S}) = 20,2$
$(\text{Ag}, \text{Cl}) = 29,3$	$(\text{Ag}_2, \text{O}) = 5,9$	$(\text{Ag}_2, \text{S}) = 5,3$
$(\text{Au}, \text{Cl}) = 5,8$	$(\text{Au}_2, \text{O}) = -$	$(\text{Au}_2, \text{S}) = -$

Es finden hier mithin ganz ähnliche Verhältnisse statt, wie bei den Elementen der Zinkgruppe (S. 376).

Kupfer.

Cu = 63,3.

In gediegenem Zustande findet sich das Kupfer, häufig in Würfeln und Octaëdern krystallisirt, in beträchtlichen Massen in Amerika, China, Japan, wie auch in Schweden und am Ural. Von seinen Erzen sind die wichtigsten und verbreitetsten: Rothkupfererz (Kupferoxydul Cu_2O), Malachit ($\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$) und Lasur ($\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$) (basische Kupfercarbonate), Kupferglanz (Cu_2S) und besonders Kupferkies $\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$ und Buntkupfererz $3\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3$.

Metallurgie des Kupfers. Die Gewinnung des Kupfers aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen ist sehr einfach: beim Glühen der Erze mit Kohle wird metallisches Kupfer ausgeschmolzen. Dagegen gestaltet sich die hüttenmännische Gewinnung von Kupfer aus schwefelhaltigen Erzen zu einer recht unständlichen. Von den verschiedenen hierzu üblichen Verfahren wollen wir nur das einfachste, den sog. englischen Process, das Röst- und Reactionsverfahren besprechen. Es zerfällt in folgende Arbeiten: 1) durch Rösten der Erze an der Luft wird ihr Schwefelgehalt bis auf einen gewissen Grad vermindert: $3(\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3) + 21\text{O} = 6\text{CuO} + 5\text{FeS} + \text{FeO} + 7\text{SO}_2$. 2) Durch das nun folgende Steinschmelzen wird der sog. Rohstein erzielt, der ausser Schwefelkupfer noch Schwefeleisen enthält: $6\text{CuO} + 5\text{FeS} = (3\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}) + 4\text{FeO} + \text{SO}_2$. 3) Aus dem Rohstein wird nun durch das sog. Röst- und Reactionsschmelzen rohes Kupfermetall, das sog. Schwarzkupfer erhalten: $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + 9\text{O} = 3\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} + 3\text{SO}_2 = 3\text{Cu}_2 + \text{FeO} + 4\text{SO}_2$. Das bei diesen Schmelzen entstehende Eisenoxydul wird durch die im Erze enthaltene Kieselsäure verschlackt. In Deutschland ist jetzt das sog. deutsch-englische Verfahren üblich, wonach der Rohstein nochmals geröstet, aus dem gerösteten Rohstein sog. Spurstein erschmolzen, dieser wiederum geröstet und dann erst an Schwarzkupfer verarbeitet wird. Zur Reinigung von Eisen, Schwefel, Arsen, Antimon u. s. w. wird das Schwarzkupfer nochmals oxydirend geschmolzen; das hierbei entstehende, Kupferoxydul-haltige Garkupfer liefert hierauf bei reducirendem Schmelzen das „hammerbare“ biegsame Kupfer.

Zur elektrolytischen Reinigung des Kupfers werden aus Schwarzkupfer gegossene Platten als Anoden in eine Kupfersulfatlösung gehängt. Die Kathoden bestehen aus Platten von reinem Kupfer. Das Kupfer wird an der Anode gelöst, an der Kathode abgesetzt. Verunreinigungen, ebenso die etwa vorhandenen Edelmetalle, setzen sich als Schlamm zu Boden.

Auch auf nassem Wege lässt sich aus den Erzen das Kupfer gewinnen. Die zerkleinerten Erze werden mit Lösungen von Eisenchlorid oder Ferrisulfat behandelt, wobei sich Schwefelkupfer nach folgenden Gleichungen zu löslichen Kupfersalzen umsetzt: $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 2\text{FeCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$; $\text{CuS} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}$; $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 =$

$2\text{CuSO}_4 + 4\text{FeSO}_4 + \text{S}$. Aus den Lösungen wird das Kupfer elektrolytisch abgeschieden.

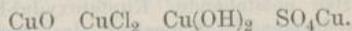
Als Kupfer erzeugende Länder sind besonders zu erwähnen die Vereinigten Staaten von Nordamerika (Lake Superior, Montana) Spanien und Portugal (Rio Tinto und Tharris) ferner Chile, Japan, Deutschland.

Um chemisch reines Kupfer zu erhalten erhitzt man reines Kupferoxyd im Wasserstoffstrome, oder zersetzt die Lösung von reinem Kupfersulfat auf galvanischem Wege.

Das metallische Kupfer besitzt die bezeichnende rothe Farbe; in dünnen Blättchen lässt es grünes Licht durchscheinen. Es ist ziemlich weich und dehnbar, und besitzt das specif. Gewicht 8,9. Es schmilzt gegen 1054° und verdampft im Knallgasgebläse. In trockener Luft bleibt es unverändert, in feuchter bedeckt es sich allmählich mit einer grünen Schicht von Kupfercarbonat (Grünspan). Beim Erhitzen oxydirt es sich zu schwarzem Kupferoxyd.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird Kupfer nicht verändert; wenn es aber mit diesen Säuren befeuchtet der Luft ausgesetzt ist, so absorbirt es Sauerstoff und löst sich allmählich auf. Unter den gleichen Umständen löst es sich auch in Ammoniakwasser. Durch heisse concentrirte Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Kupfersulfat gelöst. In verdünnter Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte unter Entwicklung von Stickoxyd. Aus den wässrigen Lösungen der Kupfersalze wird durch Zink und Eisen, ferner auch durch Phosphor metallisches Kupfer abgeschieden.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen, welche Kupferoxydul- (Cupro-) und Kupferoxyd- (Cupri-) Verbindungen genannt werden. In den Oxydverbindungen ist das Kupfer zweierthig:



Dieselben sind viel beständiger als die Oxydulverbindungen; zu ihnen gehören die gewöhnlichen Salze des Kupfers. Sie gleichen in vielen Beziehungen den Verbindungen der andern zweierthigen Metalle, namentlich denen der Magnesiumgruppe und den Oxydulverbindungen des Eisens (FeO), Mangans (MnO), Cobalts und Nickels (vgl. S. 387).

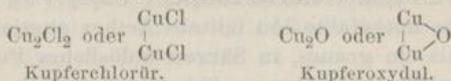
Die Oxydulverbindungen des Kupfers sind dagegen sehr unbeständig und gehen leicht an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in Oxydverbindungen über. Sie zeigen einige Aehnlichkeit mit den

Quecksilberoxydulverbindungen (S. 378) und besitzen eine analoge Zusammensetzung:



Sauerstoffsalze des Kupferoxyduls sind jedoch nicht bekannt.

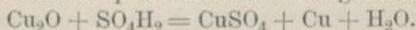
Den gegebenen Formeln entsprechend ist das Kupfer in seinen Oxydulverbindungen, gleich dem Silber, einwerthig. Es ist indessen fraglich, ob diese Formeln die wahren Molekulargrößen ausdrücken. Gewöhnlich nimmt man an, dass die Moleküle der Kupferoxydulverbindungen, gleich denen der Quecksilberoxydulverbindungen (S. 378), den verdoppelten Formeln entsprechen, dass auch in ihnen das Kupferatom zweiwerthig ist, und dass sie eine, aus zwei Kupferatomen gebildete, zweiwerthige Gruppe enthalten — wie aus nachstehenden Formeln ersichtlich:



Eine Bestätigung für diese Annahme kann in der Dampfdichte des Kupferchlorürs gefunden werden, welche der Formel Cu_2Cl_2 entspricht (vergl. S. 392).

Oxydulverbindungen des Kupfers.

Kupferoxydul Cu_2O , Cuprooxyd, findet sich als Rothkupfererz meist in regulären Octaëdern krystallisirt. Künstlich erhält man es durch Kochen einer Lösung von Kupfersulfat und Traubenzucker mit Kalilauge, wobei es sich als ein krystallinisches hellrothes Pulver ausscheidet. An der Luft verändert es sich nicht. In Ammoniakwasser ist es leicht löslich; die Lösung absorbiert Sauerstoff und färbt sich unter Oxydbildung blau. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure und anderen Sauerstoffsäuren bildet es Kupferoxydsalze, indem die Hälfte des Kupfers metallisch ausgeschieden wird:

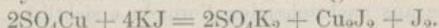


Das Hydrat $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ wird aus der Lösung von Kupferchlorür Cu_2Cl_2 in Salzsäure durch Alkalien als ein gelbes Pulver gefällt, dass sich an der Luft zu Cuprihydrat oxydirt.

Kupferchlorür Cu_2Cl_2 , Cuprochlorid, entsteht beim Verbrennen von metallischem Kupfer in Chlorgas (neben Kupferchlorid CuCl_2), beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über Kupfer in mässiger Glühhitze, beim Kochen der Lösung von Kupferchlorid mit Kupfer ($\text{CuCl}_2 + \text{Cu} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2$), und bei der Einwirkung vieler reducirender Substanzen auf Kupferchlorid. Am leichtesten erhält man es, wenn man in die concentrirte Lösung von Kupfersulfat und Chlornatrium Schwefeldioxyd leitet, wobei es sich als ein weisses, glänzendes Pulver ausscheidet, das aus kleinen Tetraëdern besteht. Es schmilzt

bei 430° und destillirt gegen 1000°; seine Dampfdichte entspricht der Formel Cu_2Cl_2 . An feuchter Luft färbt es sich durch Sauerstoffaufnahme rasch grün, indem basisches Kupferchlorid $\text{Cu} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ gebildet wird. Am Licht wird es schwarz. Das Kupferchlorür löst sich leicht in concentrirter Salzsäure und in Ammoniak; beide Lösungen besitzen die charakteristische Eigenschaft, Kohlenoxydgas zu absorbiren; aus der mit Gas gesättigten salz. Lösung scheiden sich farblose Blättchen von der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ab.

Kupferjodür CuJ oder Cu_2J_2 , Cuprojodid, wird aus den löslichen Kupferoxydsalzen durch Jodkalium gefällt:



Indem man das mitgefällte Jod mittelst Aether auszieht, erhält man Kupferjodür als ein graues, in Säuren unlösliches Pulver.

Kupfersulfür Cu_2S , Cuprosulfid, findet sich in der Natur als **Kupferglanz** in Formen des rhombischen Systems krystallisirt. Es entsteht beim Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf und beim Erhitzen von Kupfersulfid im Wasserstoffstrom; nach dem Schmelzen erstarrt es zu Krystallen des regulären Systems. Mit Schwefelsilber verbunden, bildet es den Kupfersilberglanz $\begin{matrix} \text{Cu} \\ \text{Ag} \end{matrix} \text{S}$ oder $\text{Cu}_2\text{S}.\text{Ag}_2\text{S}$, der mit dem Kupferglanz isomorph ist.

Zu den Verbindungen des anscheinend einwerthigen Kupfers gehört auch der **Kupferwasserstoff** CuH oder Cu_2H_2 . Er scheidet sich als gelber, bald braun werdender amorpher Niederschlag aus, wenn man die Lösung von Kupfersulfat mit unterphosphoriger Säure erwärmt. Schon bei 60° zerfällt er in Kupfer und Wasserstoff. Mit Salzsäure bildet er Kupferchlorür: $\text{Cu}_2\text{H}_2 + 2\text{HCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2$. Vergl. Mylius und Fromm, Berl. Ber. 27 (1894) I, 647.

Oxydverbindungen des Kupfers.

Die vom Kupferoxyd abstammenden Salze (Cuprisalze) sind in ihren Krystallwasserverbindungen gewöhnlich blau oder grün gefärbt; im wasserfreien Zustande sind sie meist farblos.

Kupferhydroxyd $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cuprihydroxyd, scheidet sich als voluminöser, bläulicher Niederschlag aus, wenn man zu löslichen Kupfersalzen Kali- oder Natronlauge im Ueberschusse zufügt. Beim Erwärmen, selbst unter Wasser, besonders schnell bei Gegenwart von freiem Alkali, verliert es Wasser und verwandelt sich in schwarzes Kupferoxyd. Durch Lösungen von Halogenalkalien, aber auch von Kupferchlorid, wird es theilweise in Kupferoxydulsalz verwandelt,

unter Bildung von Alkalisuperoxyd oder Entwicklung von Sauerstoff:
 $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{KBr} = \text{Cu}_2\text{Br}_2 + \text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. [Spring und Lucion
 Zeitschr. f. anorg. Chem. 2 (1892) 195].

Kupferoxyd CuO , Cuprioxyd, wird gewöhnlich durch Glühen von Kupferspähen an der Luft, oder auch durch Glühen von Kupfernitrat dargestellt. Es bildet ein schwarzes amorphes Pulver, das bei hoher Temperatur zusammensintert und metallglänzend wird. Beim Erhitzen mit organischen Substanzen oxydirt es deren Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und den Wasserstoff zu Wasser, wobei es selbst zu metallischem Kupfer reducirt wird; hierauf beruht seine Anwendung zur Analyse der Kohlenstoffverbindungen.

Das Oxyd und das Hydroxyd des Kupfers lösen sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe. Die Lösung besitzt die Eigenschaft, Holzfaserstoff (Papier, Baumwolle) zu lösen — Schweizer'sches Reagenz.

Kupferchlorid CuCl_2 , Cuprichlorid, wird durch Auflösen von Kupferoxyd oder Kupfercarbonat in Salzsäure erhalten. Es krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. H_2O in hellgrünen rhombischen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen verliert das Hydrat Wasser und giebt wasserfreies Kupferchlorid, das bei Rothglühhitze in Chlor und Kupferchlorür zerfällt. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es schön krystallisirende Doppelsalze.

Kupferbromid gleicht dem Chlorid; das Jodid ist nicht bekannt, da es bei seiner Bildung sogleich in Kupferjodür und Jod zerfällt (s. S. 392).

Kupfersulfat $\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$, schwefelsaures Kupfer, Cuprisulfat, gewöhnlich Kupfervitriol genannt, kann durch Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure erhalten werden. Im Grossen gewinnt man es durch Rösten von Kupferglanz. Es bildet grosse blaue Krystalle des triklinen Systems, die an der Luft etwas verwittern. Bei 100° verliert es $4\text{H}_2\text{O}$; das fünfte Molekül Wasser geht erst über 200° fort. Das wasserfreie Salz ist farblos, absorbirt sehr begierig Wasser und bildet wieder das blaue, Krystallwasser enthaltende.

Obgleich das Kupfersulfat nur mit $5\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt, vermag es doch, ganz wie die Sulfate der Magnesiumgruppe (S. 369), mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze zu bilden, die mit $6\text{H}_2\text{O}$ krystallisiren und mit den Doppelsalzen der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph sind.

Das Kupfersulfat wird in der Galvanoplastik angewandt. Zersetzt man seine Lösung durch den galvanischen Strom, so

scheidet sich am negativen Pol Kupfer aus, das auf den mit der Elektrode verbundenen leitenden Gegenständen sich in gleichmässiger Schicht absetzt.

Fügt man zu der Lösung des Kupfersulfates Ammoniak, bis zur Wiederauflösung des anfangs gefällten Kupferhydroxydes, so erhält man eine dunkelblaue Flüssigkeit, aus der durch Alkohol ein dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ gefällt wird. Auf 150° erhitzt, verliert er Wasser und 2 Mol. Ammoniak, und verwandelt sich in $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 2\text{NH}_3$. Man nimmt an, dass diese Körper Ammoniumsalze sind, worin ein Theil des Wasserstoffs durch Kupfer ersetzt ist, und nennt sie Cuprammoniumverbindungen, z. B.:



Cuprammoniumsulfat

Die andern löslichen Kupfersalze geben mit Ammoniak entsprechende Verbindungen.

Kupferniträt $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$, salpetersaures Kupfer, krystallisirt mit 3 oder 6 Molekülen Wasser, besitzt eine dunkelblaue Farbe und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen hinterlässt es Kupferoxyd.

Kupfercarbonate. Das neutrale Salz CO_3Cu ist nicht bekannt. Fügt man zu der warmen Lösung eines Kupfersalzes Natriumcarbonat, so scheidet sich das basische Carbonat $\text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ oder $\text{CO} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OH} \end{array}$ als grüner Niederschlag aus. In der Natur kommt diese Verbindung als Malachit vor, in grösseren Mengen namentlich in Sibirien. Ein anderes basisches Salz $2\text{CO}_3\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ bildet den schön blauen Kupferlasur.

Kupferarsenit, arsenigsaures Kupfer, scheidet sich als schön hellgrüner Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung eines Kupfersalzes Natriumarsenit hinzufügt. Eine einheitliche Verbindung und von bestimmter Zusammensetzung ist jedoch dieser Niederschlag nicht [vergl. S. 249]. Unter dem Namen Scheele's Grün fand er früher als Farbe ausgedehnte Anwendung, wird aber gegenwärtig wegen seiner Giftigkeit durch andere grüne Farben (wie Guignetsgrün und Anilingrün) ersetzt.

Kupfersulfid CuS wird durch Schwefelwasserstoff aus Kupferlösungen als schwarzer Niederschlag gefällt, der in verdünnten Säuren unlöslich ist. Im feuchten Zustande oxydirt es sich an der Luft langsam zu Kupfersulfat. Im Wasserstoffstrome erhitzt, geht es in Kupfersulfür Cu_2S über.

Legirungen des Kupfers. Reines Kupfer ist sehr dehnbar, lässt sich leicht walzen und zu feinem Draht ausziehen. Es kann aber nicht gut in Formen gegossen werden, da es sich beim Abkühlen ungleichmässig zusammenzieht und die Formen nicht ausfüllt. Man gebraucht daher zu Gusswaaren Legirungen des Kupfers mit andern Metallen.

Die wichtigsten Kupferlegirungen sind folgende:

Das **Messing** besteht aus 3 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink, besitzt eine gelbe Farbe und ist beträchtlich härter als reines Kupfer. Gewöhnlich wird dem Messing noch 1–2% Blei zugefügt, wodurch seine Bearbeitung auf der Drehbank erleichtert wird. Das **Tomback** enthält nur 15% Zink und hat eine goldähnliche Farbe. Die Legirung von 1 Th. Zink und 5,5 Th. Kupfer dient zur Darstellung des unechten Blattgoldes.

Die Legirungen des Kupfers mit Zinn heissen **Bronzen**. Die modernen Bronzen enthalten meist auch Zink und Blei; die japanischen auch Silber und Gold. Die **Kanonbronze** enthält 90% Kupfer und 10% Zinn; das **Glockenmetall** enthält 20–25% Zinn.

Das sog. **Neusilber** oder **Argentan** ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Nickel (siehe dieses). Die deutschen Kupfermünzen bestehen aus 95% Kupfer, 4% Zinn und 1% Zink.

Von andern in der Technik gebrauchten Kupferlegirungen seien erwähnt:

Die **Phosphorbronze** (von Künzel) besteht aus 90 Th. Kupfer, 9 Th. Zinn und 0,5–0,8 Th. Phosphor, durch den die Härte, Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation beträchtlich erhöht wird. Sie dient namentlich zur Darstellung von Axenlagern und verschiedenen Maschinentheilen. Die **Siliciumbronze**, die an Stelle des Phosphors Silicium enthält, zeichnet sich durch grosse Festigkeit und Leitungsfähigkeit aus und wird zu Telephondrähten verwendet.

Manganbronze. Das aus 70% Kupfer und 30% Mangan bestehende sogenannte **Cupromangan** (von Létrange) lässt sich mit Kupfer und verschiedenen Kupferlegirungen zusammenschmelzen und verleiht denselben grosse Härte und Festigkeit. Die Manganbronzen finden namentlich zu Schiffschrauben Anwendung. Ueber Aluminiumbronze siehe S. 410.

Erkennung der Kupferverbindungen. Die meisten Kupferoxydsalze besitzen in ihren Krystallwasserverbindungen eine blaue oder grüne Farbe. Mit Ausnahme des Schwefelkupfers lösen

sich alle Kupferverbindungen in Ammoniak mit intensiv blauer Farbe. Taucht man in die Lösung eines Kupfersalzes einen reinen (nicht oxydirten) Eisenstab, so bedeckt er sich mit einer rothen Kupferschicht. Die flüchtigen Kupferverbindungen färben die Flamme blau oder grün. Das Spectrum einer solchen Flamme zeigt mehrere blaue oder grüne Linien.

Silber.

Ag = 107,66.

Das Silber kommt gediegen in der Natur vor. Unter seinen Erzen sind die wichtigsten der Silberglanz (Schwefelsilber Ag_2S) und verschiedene Verbindungen mit Schwefel, Arsen, Antimon, Kupfer und anderen Metallen [lichtes Rothgiltigerz Ag_3AsS_3 , dunkles Ag_3SbS_3 , Fahlerz mit zahlreichen anderen Sulfiden, Silberkupferglanz (CuAg_2S)]. Seltener findet es sich in Verbindung mit Chlor (Hornsilber AgCl), Brom und Jod. Ferner finden sich geringe Mengen Schwefelsilber in fast jedem Bleiglanze (PbS). Die Hauptfundorte der Silbererze sind Amerika (Chile, Mexico, Californien), Sachsen (Freiberg), Ungarn, der Altai und Nertschinsk.

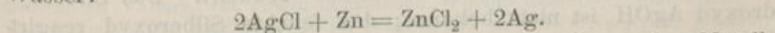
Die hüttenmännische Gewinnung von Silber aus seinen Erzen wird, je nach der Menge, in der es darin enthalten ist, je nach der chemischen Zusammensetzung der Erze und nach den örtlichen Verhältnissen durch verschiedene, aber immer recht verwickelte Verfahren erzielt. Hier können nur die wichtigsten davon und auch diese nur in grossen Umrissen angegeben werden; das Nähere findet man in den Werken über chemische Technologie. — Nur sehr wenige, besonders reiche Erze gestatten ein unmittelbares Ausbringen des Silbers; weitaus das meiste Silber wird gewonnen entweder I) durch Herstellung von silberhaltigem Blei und Abscheidung daraus; oder II) durch sog. Amalgamation; oder III) durch Ueberführung des Silbers in lösliche Verbindungen und Fällen aus den erhaltenen Lösungen. I) Verbleiung mit Treibprocess und Feinbrennen. Die Erze werden entweder gemeinsam mit Bleierzen auf Metall verarbeitet (s. Blei) oder, wenn sie über ein Zehntel Silber enthalten, unmittelbar in Blei eingeschmolzen. Aus dem silberhaltigen Blei wird auf verschiedene Weise eine an Silber reiche Silberbleilegirung dargestellt. a) Durch Pattinsoniren. Wenn man geschmolzenes, silberhaltiges Blei langsam erkalten lässt, krystallisirt zuerst reines Blei aus, das mit Sieben ausgeschöpft wird; eine leicht schmelzbare, an Silber reichere Legirung bleibt zurück. b) Durch Parkesiren (Zinkentsilberung). Beruht auf der Bildung einer schwer schmelzbaren Bleizinksilberlegirung beim Zusatz von Zink zu geschmolzenem silberarmem Blei. Diese Legirung tritt beim Erkalten der Schmelze als sog. „Zinkschaum“ an die Oberfläche. Das Zink wird daraus durch Destillation entfernt. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene, an Silber reichere Blei wird nun der Cupellation (Treibarbeit) unterworfen; d. h. man

schmilzt es unter Luftzutritt in Flammenöfen, deren Sohle aus einer porösen Masse besteht. Hierbei wird das Blei zu leichtflüssigem Bleioxyd oxydirt, das theils aus Seitenöffnungen des Treibherdes abfließt, theils von der porösen Sohle des Herdes (der Capelle) eingesogen wird; das nicht oxydirte Silber hinterbleibt schliesslich auf der Capelle in metallischem Zustande (Feinbrennen).

II) Das Amalgamationsverfahren beruht darauf, dass Quecksilber Silber löst, und auch dessen Halogenverbindungen und Sulfid unter Bildung von Silberamalgam zersetzt. Manche Erze werden zuerst mit Chlornatrium geröstet, wobei Chlorsilber entsteht. Die zerkleinerte Masse wird sodann in rotirenden Fässern mit Eisenspähen und Wasser durchgemengt. Hierbei scheidet das Eisen aus dem Chlorsilber metallisches Silber aus: $2\text{AgCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + 2\text{Ag}$. Das ausgeschiedene Silber wird dann, um es von verschiedenen Beimengungen zu trennen, in Quecksilber aufgelöst, und das flüssige Amalgam gegläht; das Quecksilber destillirt über und es hinterbleibt Silber. Wegen Mangel an Brennmaterial wird in Mexico und Peru die Ueberführung der Silbererze in Chlorsilber durch Mengen der Erze mit Chlornatrium und Kupfersulfat bei Gegenwart von Wasser ausgeführt. Es bildet sich hierbei Kupferchlorür, welches mit Schwefelsilber sich in Chlorsilber und Kupfersulfür umsetzt: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag}_2\text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{AgCl}$.

III) Silbergewinnung durch Lösen und Fällen. Die Erze werden zuerst für sich, dann unter Zusatz von Kochsalz geröstet, wobei zuerst Silbersulfat, dann Chlorsilber entsteht. Das Röstgut wird mit heisser concentrirter Kochsalzlösung ausgezogen, wodurch Chlorsilber in Lösung geht. Aus der Lösung wird das Silber durch Kupfer abgeschieden; aus der so entstandenen Kupferchlorür-haltigen Lösung gewinnt man das Kupfer durch Eisen zurück (Augustin). Nach anderen Verfahren entzieht man den für sich gerösteten Erzen das Silbersulfat durch Wasser und behandelt die Lösung mit Kupfer (Ziervogel); oder man entzieht das Silber den Erzen durch Natrium-Kupfer-thiosulfat; aus der Lösung fällt man das Silber durch Calciumsulphydratlösung als Schwefelsilber (Russel).

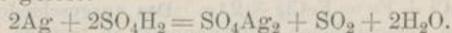
Das gewöhnlich vorkommende Silber (Werksilber) ist nicht rein, sondern enthält stets in wechselnder Menge Kupfer und Spuren anderer Metalle. Um chemisch reines Silber darzustellen, wird das Werksilber in Salpetersäure gelöst, und aus der erhaltenen Lösung der Nitate mittelst Salzsäure Chlorsilber gefällt ($\text{NO}_3\text{Ag} + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{NO}_3\text{H}$). Dieses reducirt man alsdann nach verschiedenen Methoden: entweder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat, oder durch Einwirkung von Zink oder Eisen bei Gegenwart von Wasser:



Das Silber ist ein rein weisses, stark glänzendes Metall, vom specif. Gewicht 10,5. Es ist ziemlich weich und sehr dehnbar und kann zu sehr dünnem Draht ausgezogen werden. Es krystallisirt in regulären Octaëdern, schmilzt gegen 950^0 und verwandelt sich in der Knallgasflamme in einen grünlichen Dampf. Durch

Sauerstoff wird Silber nicht oxydirt; bei der Einwirkung von Ozon bedeckt es sich mit einer sehr dünnen Schicht von Silberhyperoxyd. Im geschmolzenen Zustande absorbirt Silber 22 Volume Sauerstoff, ohne sich jedoch mit ihm chemisch zu verbinden; beim Abkühlen entweicht der absorbirte Sauerstoff wieder [Spratzen des Silbers].

Mit den Halogenen vereinigt sich Silber direct; bei der Einwirkung von Salzsäure bedeckt es sich mit einer unlöslichen Schicht von Chlorsilber. Von starker Schwefelsäure wird es in der Hitze zu Silbersulfat gelöst:



Das beste Lösungsmittel für Silber ist Salpetersäure, die es schon in verdünntem Zustande und in der Kälte zu Silbernitrat auflöst.

Da das Silber ziemlich weich ist, wird es in der Praxis stets mit Kupfer legirt angewandt, wodurch es eine grössere Härte erlangt. Die meisten Silbermünzen (Thaler, Mark, Gulden, Francs) bestehen aus 90% Silber und 10% Kupfer, die englischen Schillings enthalten 92,5% Silber. Der Gehalt an Silber in Legirungen wurde früher in Deutschland nach der Anzahl Lothe Silber bestimmt, die in einer Mark (= 16 Loth) enthalten waren. Seit 1870 bezeichnet man das Feinsilber mit $\frac{1000}{1000}$ und giebt den Feingehalt der Legirung durch Tausendtheile an.

Mit Sauerstoff bildet das Silber 3 Verbindungen, von denen jedoch nur das Oxyd entsprechende Salze giebt.

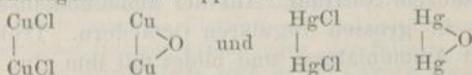
Silberoxyd Ag_2O scheidet sich aus der Lösung von Silbernitrat durch Kali- oder Natronlauge als ein dunkelbrauner amorpher Niederschlag aus. Es löst sich etwas in Wasser und bläut rothes Lackmuspapier. Hierin, wie auch in der neutralen Reaction des Silbernitrates, äussert sich die stark basische, alkaliähnliche Natur des Silbers und seines Oxydes, während die löslichen Salze fast aller anderen Schwermetalle saure Reaction zeigen (vgl. S. 388). Beim Erhitzen auf 250° zersetzt sich Silberoxyd in Silber und Sauerstoff; durch Wasserstoff wird es schon bei 100° reducirt. Das Silberhydroxyd AgOH ist nicht bekannt; das feuchte Silberoxyd reagirt jedoch meist ähnlich den Hydroxyden.

Löst man frisch gefälltes Silberoxyd in Ammoniakwasser, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung schwarze Krystalle $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ aus, die in trockenem Zustande bei der geringsten Berührung explodiren (Knallsilber).

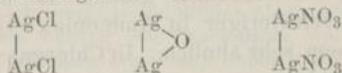
Silbersuboxyd Ag_2O , welches dem Kaliumsuboxyd entspricht, soll beim Erhitzen von citronensaurem Silber im Wasserstoffstrom entstehen und ein schwarzes, sehr unbeständiges Pulver sein, das leicht in Silberoxyd und Silber zerfällt.

Silbersuperoxyd AgO oder Ag_2O_2 entsteht beim Ueberleiten von Ozon über Silber oder Silberoxyd, und bei der Zersetzung von Silbernitratlösung durch den galvanischen Strom. Es bildet schwarze, glänzende Octaëder und zersetzt sich bei 100° in AgO und Sauerstoff.

Die salzartigen Verbindungen des Silbers sind, entsprechend dem Silberoxyde Ag_2O , ausschliesslich nach der Form AgX zusammengesetzt und werden Silberoxydverbindungen genannt. Sie entsprechen den Kupferoxydul- (Cupro-) und Quecksilberoxydul- (Mercurio-) Verbindungen und zeigen namentlich mit den Cuproverbindungen eine grosse Aehnlichkeit in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften; es wäre daher richtiger, sie als Oxydulverbindungen zu bezeichnen. Verbindungen der zweiwerthigen Form AgX_2 , wie vom Kupfer und Quecksilber, sind vom Silber nicht bekannt. Wenn man aber den Kupferoxydul- und Quecksilberoxydulverbindungen die verdoppelten Formeln:



zuschreibt (vgl. S. 378 u. 391), wofür ihr chemisches Verhalten zu sprechen scheint, und beim Kupferchlorür die Dampfdichte zwingt, so können auch für die Silberoxydverbindungen die Formeln:



angenommen werden. Alsdann erschiene das Silberatom zweiwerthig und wäre ein voller Parallelismus mit dem Kupfer hergestellt.

Indessen bezeichnen die chemischen Formeln der festen Körper im Allgemeinen nicht ihre wahren Molekulargrössen, wie dies für die gasförmigen Körper der Fall ist, sondern nur ihre einfachste atomistische Zusammensetzung. Es ist sehr wahrscheinlich, dass selbst so einfache chemische Verbindungen, wie Chlorkalium und Chlorsilber, im festen Zustande (als Krystallmoleküle, v. S. 119) aus grösseren Gefügen der einfachsten chemischen Moleküle bestehen — entsprechend den Formeln $(\text{KCl})_n$, $(\text{AgCl})_m$. Hierfür spricht z. B. das Dasein verschiedener Modificationen von Chlor- und Bromsilber, die sich durch ihre äusseren Eigenschaften und ihre verschiedene Lichtempfindlichkeit unterscheiden. Die oben angeführte Verdoppelung der Formeln (Cu_2Cl_2 , Hg_2Cl_2 etc.) beruht wesentlich auf dem Bestreben, alle Verbindungen eines Elementes, gemäss der Lehre von der constanten Valenz, aus einem constanten Werthe desselben abzuleiten, — was jedoch nicht durchführbar ist (vgl. S. 192 u. 378). Nach der jetzigen Valenzlehre, wie sie sich im periodischen System darstellt, sind die Verbindungen nach bestimmten Formen oder Typen gebaut (MeCl , MeCl_2 , MeCl_3 etc.), durch die ihre Eigenschaften wesentlich bedingt werden (vgl. S. 378), und ist es für die Aehnlichkeit der Metallverbindungen nebensächlich, ob die den einfachen Formeln entsprechenden Mengen im festen oder dampfförmigen Zustande zu grösseren Gefügen zusammentreten (vgl. HgCl

und Cu_2Cl_2 , — AlCl_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und Al_2Cl_6 , GaCl_3 und Ga_2Cl_6 , — SnCl_2 , Sn_2Cl_4 , PbCl_2 etc.). Ebenso ist es bei den Sequioxyden Me_2O_3 gleichgültig, ob sie von vermeintlich dreiwertigen Metallen (wie Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3) oder von vierwertigen (wie Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3) sich ableiten. In gleicher Weise verhalten sich die Metallverbindungen $\text{Me}_3\text{O}_4 = (\text{MeO})_2\text{Me}$ (s. die Spinelle S. 414).

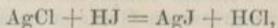
Die Anwendung von einfachen oder von verdoppelten Formeln für die Metallverbindungen ist demnach von keiner wesentlichen Bedeutung.

Silberchlorid AgCl kommt in der Natur als Hornsilber regulär krystallisirt vor. Fügt man zu den Lösungen der Silbersalze Salzsäure, so scheidet es sich als weisser käsiger Niederschlag aus; er schmilzt bei 451° zu einer gelben Flüssigkeit, die zu einer hornartigen Masse erstarrt. Das Silberchlorid ist in verdünnten Säuren unlöslich; es löst sich ziemlich leicht in conc. Salzsäure und in Chlornatriumlösung, sehr leicht aber in Ammoniak, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt es in grossen regulären Octaëdern. Trokenes Silberchlorid absorhirt Ammoniakgas und bildet mit ihm eine weisse Verbindung $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, die schon bei 38° alles Ammoniak verliert.

Silberbromid AgBr wird durch Bromwasserstoff oder lösliche Brommetalle aus den Silbersalzen gefällt. Es hat eine hellgelbe Farbe und löst sich schwieriger in Ammoniak wie Chlorsilber; im Uebrigen ist es diesem sehr ähnlich. In Chlorgas erhitzt verwandelt es sich in Silberchlorid.

Silberjodid AgJ unterscheidet sich von dem Chloride und Bromide durch seine gelbe Farbe und seine Unlöslichkeit in Ammoniak. Geschmolzenes Silberjodid erstarrt zunächst in regulären Krystallen, die sich allmählich in hexagonale Krystalle umwandeln; erhitzt man diese auf 146° , so werden sie plötzlich regulär. Durch Jodwasserstoffsäure wird Jodsilber leicht zu $\text{AgJ} \cdot \text{HJ}$ gelöst, das sich beim Verdunsten der Lösung in glänzenden Schuppen ausscheidet. Leitet man Chlor- oder Bromgas über erhitztes Silberjodid, so wird es in Chlor- bez. Bromsilber verwandelt; umgekehrt werden aber Chlor- und Bromsilber durch Jodwasserstoff in Jodsilber übergeführt.

Diese entgegengesetzten Reactionen lassen sich nach dem Satze der grössten Wärmeentwicklung erklären. Chlor und Brom verdrängen Jod aus allen Jodiden, weil deren Bildungswärme geringer ist, als die der Bromide und Chloride. Umgekehrt wird aus Chlorsilber durch Jodwasserstoff (gasförmig oder in Wasser gelöst) Jodsilber gebildet, nach der Gleichung:



weil die Wärmetönung der Reaction eine positive ist (für gasförmigen HJ und HCl + 12,5 C., für die Lösung + 10,6 Cal.). Demgegenüber ist jedoch an eine von Julius gemachte Beobachtung zu erinnern, wonach sowohl Chlor- als auch Jodsilber durch Erhitzen in Bromdampf in Bromsilber, und andererseits Chlor- und Bromsilber durch Erhitzen in Joddampf in Jodsilber übergehen. Wir haben es hier offenbar mit Massenwirkungen zu thun. [Zeitschr. f. analyt. Chem. (1883) 22, 523.]

Chlor-, Brom- und Jodsilber werden durch Einwirkung von Sonnenlicht, wie auch anderer chemisch wirksamer Strahlen (Magnesiumlicht, Phosphorlicht) anfangs violett, später dunkel schwarz gefärbt, wobei sie wahrscheinlich in Verbindungen der Form Ag_2X übergeführt werden. In so verändertem Zustande besitzen sie die Fähigkeit, fein zertheiltes metallisches Silber zu fixiren; hierauf beruht ihre Anwendung in der Photographie.

Bei photographischen Aufnahmen wird zuerst ein Negativ dargestellt. Man übergiesst eine Glasplatte mit Collodium (einer Lösung von Pyroxylin in Aether-Alkohol), das auch Haloïdsalze von Calcium oder Cadmium gelöst enthält. Nach dem Verdunsten des Aethers bedeckt sich die Glasplatte mit einer trocknen Collodiumschicht, die die Haloïdsalze enthält. Hierauf taucht man die Platte in ein Bad mit Silbernitrat, wodurch auf ihrer Oberfläche Halogenverbindungen des Silbers niedergeschlagen werden. Die so präparirte Platte wird in der Camera obscura dem Lichte ausgesetzt, und dann, nach der Aufnahme, in eine Lösung von Pyrogallussäure oder Eisensulfat untergetaucht. Durch diese reducirenden Substanzen wird metallisches Silber in fein zertheiltem Zustande abgeschieden, das sich auf den durch Licht veränderten Stellen niederschlägt. Hierauf bringt man die Platte in eine Lösung von Cyankalium, welches die durch Licht nicht veränderten Haloïdsalze des Silbers auflöst, während das metallische Silber unverändert zurückbleibt (Fixirung der Platte). Das so erhaltene Negativ ist an den vom Licht beschienenen Stellen mit einer dunklen Silberschicht bedeckt, während die den Schatten des aufgenommenen Gegenstandes entsprechenden Stellen durchsichtig sind. Die Copirung des Glasnegatives auf Papier, das durch Silbersalze lichtempfindlich gemacht worden ist, wird in ähnlicher Weise ausgeführt.

Silbercyanid $AgCN$ wird aus Silberlösungen durch Cyankalium oder wässrige Blausäure als ein weisser käsiger Niederschlag gefällt, der durch Licht nicht verändert wird. Es löst sich leicht in Ammoniak und Cyankalium. Mit Cyankalium bildet es eine krystallisirende Verbindung $AgCN.KCN$. Die Lösung in Cyankalium dient zur galvanischen Versilberung von Metallen.

Silbernitrat NO_3Ag , salpetersaures Silber (*Argentum nitricum*), wird durch Auflösen von reinem Silber (S. 397) in verdünnter Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in grossen rhombischen Tafeln (isomorph mit Kalisalpeter). Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $\frac{1}{2}$ Theil Wasser oder in 4 Theilen Alkohol. Die Lösung reagirt neutral, im Unterschiede zu den sauer reagirenden Lösungen der Salze fast aller andern Schwer-

metalle (vergl. S. 388). Es schmilzt bei 218° ; wieder abgekühlt erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse. In ganz reinem Zustande verändert es sich nicht am Licht; gewöhnlich aber färbt es sich im Sonnenlicht unter Ausscheidung von metallischem Silber schwarz. Ebenso verhält es sich gegen organische Substanzen. Es wirkt stark ätzend und dient daher zum Beizen von Wunden (Höllenstein).

Beim Auflösen von Werksilber in Salpetersäure erhält man ein Gemenge von Silbernitrat mit Kupfernitrat. Um aus einem solchen Gemenge das Silbersalz abzuscheiden, schmilzt man es bei dunkler Rothgluth, wodurch das Kupfernitrat unter Bildung von Kupferoxyd zersetzt wird; das unveränderte Silbernitrat wird durch Wasser ausgezogen.

Silbernitrit NO_2Ag , salpetrigsaures Silber, wird aus der concentrirten Lösung von Silbernitrat durch Kaliumnitrit gefällt. Es krystallisirt in Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind, und zersetzt sich beim Erhitzen über 90° .

Silbersulfat SO_4Ag_2 , schwefelsaures Silber, wird durch Auflösen von Silber in heisser Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die in Wasser schwer löslich sind. Ist isomorph mit dem wasserfreien Natriumsulfat.

Silbersulfit SO_3Ag_2 , schwefeligsaureres Silber, scheidet sich als weisser käsiger Niederschlag aus, wenn man der Lösung von Silbernitrat schwefelige Säure hinzufügt. Schwärzt sich am Licht und zersetzt sich schon bei 100° .

Stickstoffsilber N_3Ag , ist dem Chlorsilber ganz ungemein ähnlich; nur ist es lichtbeständiger und explodirt durch Schlag oder Erhitzen mit grosser Heftigkeit. Man erhält es nach Angeli sehr leicht durch Versetzen einer conc. wässrigen Lösung von Silbernitrit mit einer ebenfalls gesättigten wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat [Berl. Ber. 26 (1893) III, 885; vergl. S. 148 u. 364]: $\text{H}_2\text{N-NH}_2 + \text{NO}_2\text{H} = \text{H}_2\text{-N-N=NOH} + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{N}=\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$.



Silbersulfid Ag_2S , Schwefelsilber, kommt, meist in regulären Octaëdern krystallisirt, als Silberglanz vor. Fügt man zu Silberlösungen Schwefelwasserstoff, so wird es als amorpher, schwarzer Niederschlag gefällt. Beim vorsichtigen Glühen an der Luft wird es zu Silbersulfat oxydirt. Es ist in Wasser und Ammoniak unlöslich und löst sich nur schwierig in Salpetersäure.

Versilberung. Wenn das Silber mehr als 15% Kupfer enthält, so zeigt es eine gelbliche Farbe. Um daraus verfertigten Gegenständen eine rein weisse Farbe zu geben, erhitzt man sie bei Luftzutritt in der Rothglühhitze. Das Kupfer wird hierbei an der Oberfläche oxydirt und kann ihr durch verdünnte Schwefelsäure entzogen werden; die dann nur reines Silber enthaltende matte Oberfläche wird polirt.

Das Versilbern von Metallen und Legirungen (Neusilber, Argentan) wird auf trockenem oder nassem Wege ausgeführt. Bei der Feuerversilberung trägt man auf die Oberfläche der zu versilbernden Gegenstände mittelst einer Bürste flüssiges Silberamalgam auf und erhitzt in einem Ofen:

das Quecksilber verflüchtigt sich, die mit Silber bedeckte matte Oberfläche wird polirt.

Die galvanische Versilberung hat gegenwärtig fast alle anderen Verfahren verdrängt. Sie beruht auf der elektrolytischen Zersetzung der Lösung von Cyansilber-Cyankalium AgCN, KCN , wobei das Silber am elektro-negativen Pol ausgeschieden wird, und sich auf der mit der Elektrode verbundenen metallischen Oberfläche niederschlägt.

Um Glas zu versilbern, bedeckt man es mit einer Mischung von ammoniakalischer Silberlösung mit reducirenden organischen Substanzen, wie Aldehyd, Milchzucker, Weinsäure. Unter bestimmten Bedingungen setzt sich dann das reducirte Silber auf dem Glase als gleichmässiger Metallspiegel ab.

Erkennung der Silberverbindungen. Salzsäure fällt aus Silberlösungen weisses, käsiges Silberchlorid, das sich in Ammoniak leicht löst. Durch Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber wird aus den Lösungen der Silbersalze, wie auch aus vielen unlöslichen Verbindungen (wie Chlorsilber), metallisches Silber ausgeschieden.

Gold.

$\text{Au} = 196,7$

Das Gold kommt in der Natur fast ausschliesslich im gediegenen Zustande vor, in einigen der ältesten Felsarten in Form von Adern eingesprengt (Berggold). Durch Zertrümmerung und Verwitterung dieser Gesteine sind die Goldsandlager entstanden. In geringer Menge findet es sich in fast jedem Flusssande (Seifen- oder Waschgold). Mit Tellur verbunden kommt es als sog. Schrifterz in Siebenbürgen vor. Ferner ist es in sehr geringer Menge in den meisten Eisenkiesen und in vielen Bleierzen enthalten. Zur Abscheidung der Goldkörner wird der goldführende Sand oder die gepulverte Felsart mit fliessendem Wasser gewaschen, wobei alle leichteren Theilchen weggeführt werden und das specifisch sehr schwere Gold zurück bleibt.

Das natürliche Gold enthält fast stets Silber, Kupfer und verschiedene andere Metalle. Um es davon zu trennen, wird es mit Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure gekocht, wodurch die genannten Metalle in Lösung gehen. Die Entziehung des Silbers vermittelt Schwefelsäure erfolgt nur dann vollständig, wenn das Silber bedeutend vorherrscht; im entgegengesetzten Falle bleibt ein Theil des Silbers im Golde zurück. Um daher aus silberarmen Legirungen reines Gold abzuscheiden, schmilzt man sie vorher mit etwa $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes Silber zusammen. Von Kupfer und Blei lässt sich das Gold mittelst Cuppellation scheiden (S. 396).

Das reine Gold ist ziemlich weich (fast wie Blei) und besitzt das specif. Gewicht 19,32. Es ist von allen Metallen das dehnbarste, lässt sich in äusserst feinen Draht ausziehen und in dünne Blättchen schlagen, die grün durchscheinen. Es schmilzt bei 1035° zu einer grünlichen Flüssigkeit. Durch Sauerstoff wird es selbst beim Glühen nicht verändert. Auch durch Säuren wird es nicht angegriffen; nur von einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure (Königswasser), worin sich Chlor entwickelt, wird es zu Goldchlorid AuCl_3 gelöst. Ebenso wirkt freies Chlor. Aus der Lösung wird das Gold durch die meisten Metalle und durch viele Reductionsmittel (wie Eisensulfat, Oxalsäure) als dunkelbraunes Pulver oder in Krystallfittern gefällt.

Da reines Gold sehr weich ist und sich leicht abnutzt, so gebraucht man in der Praxis stets Legirungen desselben mit Silber oder Kupfer, die eine grössere Härte besitzen. Die Legirungen mit Kupfer zeigen eine röthliche Färbung; diejenigen mit Silber sind blasser als reines Gold. Die deutschen, französischen und amerikanischen Goldmünzen enthalten 90% Gold und 10% Kupfer. Man berechnete früher den Goldgehalt nach Karat und Gran; 1 Mark fein Gold hatte 24 Karate, der Karat 12 Gran; 14 karätiges Gold enthielt demnach 58,3% reines Gold. Jetzt wird der Gehalt der Legirungen wie beim Silber angegeben.

Das Gold gehört der Grösse seines Atomgewichtes nach zur Gruppe des Kupfers und Silbers und bildet andererseits den Uebergang vom Platin zum Quecksilber. Diese zweifache Beziehung prägt sich auch in seinem Charakter aus (vergl. S. 386). Ein hohes Atomgewicht besitzend, zeigt es, wie die anderen zu derselben Reihe des periodischen Systems gehörenden Elemente: Quecksilber, Thallium, Blei und Wismuth, ein von den niederen Analogon etwas abweichendes Verhalten (vergl. S. 378).

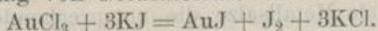
Gleich dem Kupfer und Silber bildet das Gold Verbindungen der einwerthigen Form AuX , Oxydul- oder Auro-Verbindungen genannt, die den Cupro- und Argentoverbindungen ähnlich sind. Ausserdem bildet es noch Verbindungen der Form AuX_3 , die Oxyd- oder Auri-Verbindungen, worin es dreierwerthig erscheint. Die Oxydverbindungen zeigen den typischen Charakter der dreierwerthigen Verbindungsform, der sich in der Säure-Aehnlichkeit der Hydroxyde ausspricht (vergl. S. 388), das Goldhydroxyd Au(OH)_3 bildet Salze fast nur mit Basen. Andererseits zeigen sie manche Aehnlichkeiten mit den höchsten Verbindungsformen der Metalle mit hohem Atom-

gewicht: Platin (PtX_4), Quecksilber (HgX_2), Thallium (TlX_3) und (PbX_4) (vgl. S. 423).

Oxydulverbindungen des Goldes.

Goldchlorür AuCl entsteht beim Erhitzen von Goldchlorid AuCl_3 auf 180° . Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Beim Glühen zerfällt es in Gold und Chlor; mit Wasser gekocht oder längere Zeit befeuchtet, zersetzt es sich in Goldchlorid und Gold.

Goldjodür AuJ scheidet sich als gelbes Pulver aus, wenn man zu der Lösung von Goldchlorid Jodkalium zufügt:



Beim Erwärmen zerfällt es in Gold und Jod.

Löst man Goldoxyd oder Goldsulfid in Cyankaliumlösung, so krystallisiren beim Verdunsten grosse farblose Prismen des Doppelcyanids AuCN.KCN . Durch viele Metalle und durch den galvanischen Strom wird aus dieser Verbindung metallisches Gold gefällt; sie dient daher zur galvanischen Vergoldung, die gegenwärtig fast ganz die Feuervergoldung verdrängt hat (vgl. S. 402).

Goldoxydul Au_2O entsteht bei der Einwirkung von Kalilauge auf Goldchlorür. Es bildet ein dunkelviolettes Pulver, das bei 250° in Gold und Sauerstoff zerfällt. Durch Salzsäure wird es in Goldchlorid AuCl_3 und Gold zerlegt.

Von Sauerstoffsalzen des einwerthigen Goldes sind nur einige Doppelsalze bekannt.

Oxydverbindungen des Goldes.

Goldchlorid AuCl_3 entsteht beim Auflösen von Gold in Königswasser und bei der Einwirkung von Chlor. Durch Verdunsten der Lösung wird es als rothbraune, krystallinische Masse erhalten, die an der Luft schnell zerfliesst. Auch in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Das Goldchlorid bildet mit vielen Metallchloriden schön krystallisirende Doppelsalze, wie: $\text{AuCl}_3.\text{KCl} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und $\text{AuCl}_3.\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

Erwärmt man die Lösung von Goldchlorid mit Magnesiumoxyd, so erhält man einen braunen Niederschlag, dem concentrirte Salpetersäure alle Magnesia entzieht, unter Rücklassung von **Goldoxyd** Au_2O_3 — braunes Pulver, gegen 250° in Gold und Sauerstoff zerfallend. Behandelt man den durch Magnesia erhaltenen Niederschlag nicht mit concentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure,

so hinterbleibt **Goldhydroxyd** $\text{Au}(\text{OH})_3$, als ein gelbrothes Pulver. Sowohl das Oxyd wie auch das Hydroxyd ist in Wasser und Säuren unlöslich; sie besitzen aber saure Eigenschaften und lösen sich in Alkalien. Das Goldhydroxyd heisst daher auch **Goldsäure**.

Ihre Salze, **Aurate** genannt, sind nach der Formel AuO_2Me zusammengesetzt und leiten sich von der Metasäure $\text{AuO}_2\text{H} = \text{AuO}.\text{OH}$ ab.

Das **Kaliumaurat** $\text{AuO}_2\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt aus der Lösung von Goldoxyd in Kalilauge in hellgelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind; die Lösung reagirt alkalisch. Aus dieser Lösung werden durch viele Metallsalze die entsprechenden Aurate gefällt z. B. $\text{AuO}_2\text{K} + \text{NO}_3\text{Ag} = \text{AuO}_2\text{Ag} + \text{NO}_3\text{K}$. Der durch Magnesia aus der Lösung von Goldchlorid gefällte Niederschlag (siehe oben) besteht aus Magnesiumaurat $(\text{AuO}_2)_2\text{Mg}$. Salze des Goldoxyds mit Sauerstoffsäuren sind nicht bekannt.

Goldsulfid Au_2S_2 wird aus kalten Goldlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzbrauner Niederschlag zugleich mit Schwefel gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen. Aus heissen Lösungen von Goldchlorid wird durch Schwefelwasserstoff **Goldulfür** Au_2S abgeschieden, ein stahlgrauer Niederschlag, der sich in reinem Wasser löst und daraus durch Salzsäure wieder gefällt wird. Findet beim Vergolden Verwendung.

Fügt man zu der Lösung von Goldchlorid Zinnchlorürlösung (SnCl_2), so entsteht unter bestimmten Bedingungen ein purpurbrauner Niederschlag, **Goldpurpur** von Cassius genannt, der in der Glas- und Porzellanmalerei angewandt wird. Auch mit Thonerde und Magnesia lassen sich ähnliche Goldpurpure darstellen und es scheint, dass die rothe Färbung derselben durch sehr fein vertheiltes metallisches Gold bedingt wird.

Uebergiesst man Goldoxyd mit Ammoniak, so entsteht ein brauner Körper, der im trockenen Zustande beim Erhitzen oder durch Stoss heftig explodirt — Knallgold.

Metalle der Gruppe III.

Zu der Gruppe III des periodischen Systems (s. S. 281) gehören die dreiwertigen Elemente, die vorzugsweise Verbindungen der Form MeX_3 bilden:

Sc = 44 Y = 89 La = 138 Yb = 173
B = 10,9 Al = 27,0
Ga = 69,8 In = 113,4 — Tl = 203,7.

Dieselben weisen unter sich ganz ähnliche Beziehungen auf, wie die Elemente der Gruppe II (vgl. S. 348). Im Bor, mit dem niedrigsten Atomgewicht, ist der metallisch-basische Charakter bedeutend abgeschwächt oder noch nicht zum Vorschein getreten. Seinem ausschliesslich säureartigen Hydroxyde $B(OH)_3$ nach nähert es sich den Metalloïden; es ist daher bei diesen abgehandelt worden (s. S. 274).

Das Aluminium ist schon völlig ein Metall; sein Hydrat $Al(OH)_3$ zeigt einen vorherrschend basischen Charakter und bildet Salze mit Säuren. Seine Beziehungen zum Bor sind ganz ähnlich denen des Siliciums zum Kohlenstoff, oder des Magnesiums zum Beryllium. Die Zusammengehörigkeit von Aluminium und Bor zu einer Gruppe äussert sich deutlich im Gesamtcharakter der freien Elemente, wie auch ihrer Verbindungen. So werden Aluminium und Bor durch Salpetersäure nicht gelöst, wohl aber beim Kochen mit Alkalien:



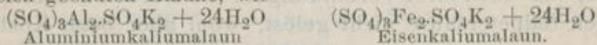
Der Unterschied in den Hydraten ist nur ein gradweiser. Wie das Borhydroxyd $B(OH)_3$ eine schwache Säure darstellt, so verhält sich auch das Aluminiumhydroxyd insofern wie eine Säure, als es mit starken Basen (namentlich den Alkalien) Metallsalze zu bilden vermag (vgl. S. 300 und 388); wegen des höhern Atomgewichts überwiegt aber beim Aluminium der basische Charakter den der Säure. Ferner zeigt sich die Aehnlichkeit in dem Bestehen ganz analoger Verbindungen; so vermögen z. B. die Chloride BCl_3 und $AlCl_3$ sich mit Phosphorpentachlorid PCl_5 und mit Phosphoroxchlorid $POCl_3$ zu vereinigen.

An das Aluminium reihen sich als erste Untergruppe: Scandium, Yttrium, Lanthan und Ytterbium. Dieselben bilden die dritten Glieder der grossen Perioden und zeigen daher einen ausgesprochen basischen Charakter. Als leichte Metalle sind sie in ihren Verbindungen dem Aluminium sehr ähnlich, so dass man alle diese Metalle in eine Gruppe zusammenfasst, welche (der erdigen Natur der Oxyde entsprechend) als die Gruppe der Erdmetalle bezeichnet wird. In eigenthümlicher Beziehung zum Lanthan stehen Cer und Didym mit nahe liegenden Atomgewichten und sehr ähnlichen Eigenschaften. Dieselben sind jedoch, ebenso wie die in neuerer Zeit entdeckten Metalle Erbium, Terbium, Thulium, Holmium, Samarium, noch keineswegs so sicher gekennzeichnet, dass sie schon jetzt mit Bestimmtheit in das periodische System eingeordnet werden könnten. Die meisten derselben bestehen wahrscheinlich aus Gemischen noch unbekannter Elemente,

wie dies für das Didym bereits mit Sicherheit nachgewiesen worden ist; vgl. S. 420.

Besser charakterisirt und genauer untersucht ist die zweite Untergruppe, bestehend aus den Schwermetallen Gallium, Indium, Thallium. Dieselben gehören zu den rechten Seiten der grossen Perioden, besitzen daher weniger basischen Charakter und stehen zu einander in ganz ähnlicher Beziehung wie Zink, Cadmium und Quecksilber.

Früher wurde das Aluminium zugleich mit Chrom, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel in eine Gruppe zusammengestellt, da alle diese Metalle Sesquioxyde Me_2O_3 bilden, deren Salze einander sehr ähnlich sind. Besonders beweisend für die Zusammengehörigkeit hielt man das Bestehen der ganz gleich gebauten Alaune, wie



Indessen unterscheidet sich das Aluminium seinem Gesamtverhalten nach ganz wesentlich von den anderen oben angeführten Metallen, — so durch das Säure-Aehnliche seines Hydrates $\text{Al}(\text{OH})_3$ und durch die Unfähigkeit höhere oder niedrigere Verbindungsformen zu geben, während jene Metalle basische Monoxyde MeO und säurebildende Trioxyde Me_2O_3 zu bilden vermögen. Die Aehnlichkeit der Sesquioxydverbindungen Me_2O_3 ist daher hier, ähnlich wie die der Monoxydverbindungen MeO , hauptsächlich als durch die Gleichheit des Typus oder der Verbindungsform bedingt aufzufassen (vgl. S. 388).

Der gegenwärtig angenommenen Dreiwertigkeit des Aluminiums widerspricht scheinbar der Umstand, dass seinen Halogenverbindungen (den Dampfdichtebestimmungen zu Folge) nicht die einfachen Formeln AlCl_3 , sondern die verdoppelten Molekularformeln Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 zukamen. Andererseits giebt es aber sog. metallorganische Verbindungen des Aluminiums, deren Moleküle nach den Formeln $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zusammengesetzt sind; aus ihnen ergibt sich unzweifelhaft eine Dreiwertigkeit des Aluminiums, da die Verbindungen mit Kohlenwasserstoffgruppen (ähnlich denen mit Wasserstoff) den sichersten Anhalt zur Ableitung der Wertigkeit bieten (vgl. S. 283). Das Bestehen der Moleküle Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 etc. war daher nicht gegen die Dreiwertigkeit beweisend, sondern musste durch eine Polymerisation der einfachen chemischen Moleküle AlCl_3 , AlBr_3 erklärt werden, ähnlich wie beim Zinnchlorür, das in Dampfform bei niederen Temperaturen als Sn_2Cl_4 , bei höheren aber als SnCl_2 auftritt, oder wie das Galliumchlorid die Formeln GaCl_3 und Ga_2Cl_6 besitzt (vgl. S. 399). Neuere Bestimmungen haben denn auch ergeben, dass bei höheren Temperaturen die Dampfdichte des Aluminiumchlorids der Formel AlCl_3 entspricht (vgl. S. 412).

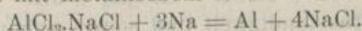
1. Gruppe der Erdmetalle.

Aluminium.

Al = 27,0.

Das Aluminium gehört zu den auf der Erdoberfläche am meisten verbreiteten Elementen. Als Oxyd, Thonerde kommt es in der Natur als Rubin, Saphir und Korund krystallisirt vor, weniger rein als Smirgel. Gewöhnlich findet es sich aber als Aluminiumsilicat (Thon, Kaolin) und, in Verbindung mit andern Silicaten als Feldspath, Glimmer, in den meisten krystallinischen Felsarten. Ferner kommt es in Verbindung mit Fluor und Natrium als Kryolith $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ in grossen Ablagerungen in Grönland vor; vergl. S. 339.

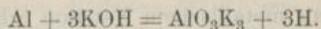
Das metallische Aluminium wird durch Glühen von Aluminiumchlorid, oder besser des Doppelsalzes von Chloraluminium und Chlornatrium mit metallischem Natrium erhalten:



Das metallische Aluminium wurde zuerst 1827 von Fr. Wöhler durch Glühen von Aluminiumchlorid mit Kalium in Form eines grauen Pulvers erhalten. Später leitete er Dämpfe von Aluminiumchlorid über erhitztes Natrium oder Kalium und erhielt dadurch Kügelchen von Aluminium. 1854 reducirte Bunsen mit Hilfe des galvanischen Stromes das Doppelsalz von Aluminiumchlorid und Chlornatrium, wodurch er das Aluminium gleichfalls in Pulverform erhielt. Ganz ähnliche Methoden wie Wöhler und Bunsen gab, aber stets etwas später, Claire-Deville an, durch dessen Bemühungen das Aluminium zuerst fabrikmässig dargestellt wurde (1856), und zwar durch Reduction von Aluminiumnatriumchlorid, zum Theil unter Zuschlag von Kryolith, mittels Natrium. 1888 wurde jedoch nach diesem Verfahren nur noch in einer einzigen Fabrik gearbeitet. Einen neuen Aufschwung nahm die Aluminiumfabrikation nach Auffindung des Castner'schen und des Netto'schen Verfahrens zur Darstellung von Natrium (s. dieses). Gleiche Theile von Kryolith und Chlornatrium wurden geschmolzen und in die dünnflüssige Masse Natriumblöcke von 5–7 kg Gewicht eingetaucht, „ingedippt“. Aus der Fluornatriumhaltigen, vom abgeschiedenen Aluminium getrennten Schlacke wurde mit Aluminiumsulfat wieder künstlicher Kryolith dargestellt. Die Entwicklung der Elektrolyse brachte jedoch dieses Natriumverfahren zu Fall. In Amerika dient das Naturgas als Wärme- und Kraftquelle; auch hat man die Kraft des Niagarafalles zur Erzeugung von elektrischen Strömen sich dienstbar gemacht. Zu Neuhausen in der Schweiz benutzt man als Betriebskraft einen Theil des Rheinfalltes bei Schaffhausen. Eine andere grosse Aluminiumfabrik befindet sich zu Froges (Isère) bei Grenoble. Man elektrolysiert nach einem von Héroult angegebenen Verfahren eine Lösung von Thonerde in geschmolzenem Kryolith und Flussspath; hierbei zerfällt die Thonerde glatt auf in Aluminium und Sauerstoff. Vgl. Cl. Wink-

ler, Chem Zeitg. 1892, 349 und K. Elbs, über den Einfluss der Elektrochemie auf die chemische Industrie, ebenda 1894, 1637; besonders auch, um einen Ueberblick über das Gebiet der chemischen Elektrotechnik zu erhalten, W. Borchers, Elektro-Metallurgie, Braunschweig 1891.

Aluminium bildet ein fast silberweisses Metall, von starkem Glanz, ist sehr dehnbar und lässt sich zu dünnem Draht ausziehen und in dünne Blättchen ausschlagen. Sein specif. Gew. beträgt 2,583; — es gehört mithin zu den leichten Metallen und besitzt daher die den letzteren, im Gegensatz zu den schweren Metallen, zukommenden Eigenschaften (s. S. 366). Es schmilzt in der Rothgluth, vermag aber nicht zu verdampfen. Bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Erhitzen, verändert es sich nur wenig an der Luft; erhitzt man aber dünne Blättchen im Sauerstoffstrom, so verbrennen sie mit hellem Licht. Durch Salpetersäure wird Aluminium nicht verändert, Schwefelsäure löst es nur beim Kochen; in Salzsäure aber ist es schon in der Kälte leicht löslich. Auch in Kali- und Natronlauge löst es sich leicht, unter Entwicklung von Wasserstoff, zu Aluminaten:



Wegen seiner Luftbeständigkeit und seines schönen Glanzes wird das Aluminium vielfach zu Gefässen und Schmucksachen verwandt.

Es hat sich ergeben, dass Aluminiumgefässe zwar von den meisten Speisen und Getränken angegriffen werden, aber nur in geringem und bei fortgesetztem Gebrauche rasch abnehmendem Maasse. Der Genuss von Speisen, die in Aluminiumgefässen zubereitet worden sind, scheint auch auf die Dauer einen nachtheiligen Einfluss auf die menschliche Gesundheit nicht zu haben (Plägge).

Die Legirungen von Kupfer mit 5–12 Procent Aluminium zeichnen sich durch ihre Härte und Beständigkeit aus, lassen sich gut in Formen giessen und besitzen goldähnliche Farbe und Glanz. Sie dienen unter dem Namen Aluminiumbronze zur Anfertigung verschiedener Gegenstände, wie Taschenuhren, Esslöffel u. dgl., ferner wegen ihrer grossen Festigkeit und Elasticität zu physikalischen Instrumenten (namentlich Waagebalken) und zu Uhrfedern.

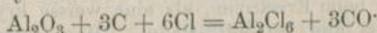
Das Aluminium bildet ausschliesslich Verbindungen der Form AlX_3 oder Al_2X_6 (Seite 408), welche Oxydverbindungen genannt werden. Seine in Wasser löslichen Salze besitzen saure Reaction und einen süsslichen, zusammenziehenden Geschmack.

Die Bildungswärme einiger Aluminiumverbindungen beträgt:

$(\text{Al}_2, \text{Cl}_6) = 321,8$	$(\text{Al}_2, \text{Br}_6) = 239,3$	$(\text{Al}_2, \text{J}_6) = 140,6$
$(\text{Al}_2, \text{Cl}_6, \text{Aq}) = 475,5$	$(\text{Al}_2, \text{Br}_6, \text{Aq}) = 409,9$	$(\text{Al}_2, \text{J}_6, \text{Aq}) = 318,6$
	$(\text{Al}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}) = 388,8.$	

Die Bildungswärme der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Thonerdehydrat beträgt 129,6; da nun die Bildungswärme des Wassers weit geringer ist ($\text{H}_2\text{O} = 69,0$), so müsste Wasser durch Aluminium unter Wasserstoffentwicklung zersetzbar sein (vgl. S. 316). Wenn dies unter gewöhnlichen Bedingungen nicht geschieht, so ist die Ursache davon in der Unlöslichkeit des Thonerdehydrates zu suchen. In der That findet die Reaction statt, wenn man dem Wasser Aluminiumchlorid oder ein anderes Salz, in dessen Lösung Thonerde löslich ist, zufügt. Der hohen Bildungswärme der Thonerde entspricht auch, dass sie durch Kohle nicht reducirt werden kann.

Aluminiumchlorid AlCl_3 oder Al_2Cl_6 bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf erwärmtes Aluminium; ferner durch Erhitzen von Aluminiumoxyd und Kohle in einem Chlorstrom:



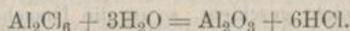
Chlor und Kohle wirken einzeln nicht auf das Oxyd ein; bei ihrer gleichzeitigen Einwirkung aber findet die Reaction in Folge der Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff und des Chlors zum Aluminium statt. Ein gleiches Verhalten zeigen die Oxyde des Bors und des Siliciums (s. Seite 181). Zur Darstellung eines von Eisen und Oxychlorid freien Aluminiumchlorids erhitzt man am besten metallisches Aluminium in trockenem Chlorwasserstoff [Seubert u. Pollard, Berl. Ber. (1891) 24, 2575].

Das Aluminiumchlorid wird durch Sublimation in weissen, hexagonalen Blättchen erhalten. Es sublimirt ziemlich leicht, schmilzt aber nur, und zwar sehr leicht, unter erhöhtem Druck, (in einem geschlossenen Rohr) bei $193\text{--}194^\circ$. Bei $175\text{--}179^\circ$ zeigt die geschmolzene, sich wieder abkühlende Masse die Erscheinung des Siedens und Sublimirens (vergl. S. 259). Der Siedepunkt bei gew. Druck ist ca. 183° .

Die Dampfdichte des Aluminiumchlorides, des Aluminiumbromides und Aluminiumjodides ist früher von Deville und Troost (1857) bei 444° und die des Chlorids später auch von Friedel und Crafts zwischen 218° und 440° entsprechend den Formeln Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 , Al_2J_6 gefunden worden, woraus allgemein auf die Vierwertigkeit des Aluminiums in allen seinen Verbindungen geschlossen wurde [vergl. Jahresber. f. Chem. 1888, I, 131]. Bestimmungen von Nilson und Peterson [Zeitschr. f. phys. Chem. 1 (1887) 459] haben jedoch ergeben, dass die Dampfdichte des Chlorids nur bis 440° der

Formel Al_2Cl_6 , über 760° dagegen der einfacheren AlCl_3 entspricht (vergl. S. 400 und 408).

Das Aluminiumchlorid zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeiten an und zerfliesst. Aus der concentrirten salzsauren Lösung krystallisirt es mit 6 Molekülen Wasser. Verdampft man die wässrige Lösung, so zersetzt sich das Chlorid in Aluminiumoxyd und Chlorwasserstoff:



Das Aluminiumchlorid verbindet sich leicht mit vielen Metallchloriden zu Doppelsalzen, wie $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ und $\text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$, deren Lösungen unzersetzt zur Trockne verdampft werden können. Ferner vereinigt sich Aluminiumchlorid auch mit vielen Halogenverbindungen der Metalloide, z. B. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SCl}_4$ (v. S. 407).

Aluminiumbromid Al_2Br_6 wird ähnlich dem Chloride erhalten und bildet glänzende Blättchen, die bei 90° schmelzen und bei 265 bis 270° sieden.

Aluminiumjodid Al_2J_6 entsteht durch directe Vereinigung von Aluminiumfeile mit Jod beim Erwärmen, als eine weisse krystallinische Masse, die bei 185° schmilzt und bei 360° siedet. Man gewinnt es am besten, indem man Aluminiumblech mit Schwefelkohlenstoff übergiesst, allmählich die berechnete Menge Jod hinzufügt, einige Zeit stehen lässt und dann den Schwefelkohlenstoff abdestillirt.

Sehr bemerkenswerth ist die grosse Reactionsfähigkeit des Aluminiumjodides mit Sauerstoff, indem sein Dampf, mit Luft oder Sauerstoff gemengt, in Berührung mit einer Flamme oder durch den elektrischen Funken, heftig detonirt — wobei Aluminiumoxyd und Jod gebildet werden:



Dies Verhalten entspricht dem grossen Unterschiede der Bildungswärmen des Aluminiumoxydes (gegen 380 Cal.) und des Jodides (140,6 Cal.). In gleicher Weise werden auch das Chlorid und das Bromid durch Sauerstoff, obgleich weniger lebhaft, zerlegt.

Aluminiumfluorid AlF_3 oder Al_2F_6 , durch Ueberleiten von Fluorwasserstoff über erhitztes Aluminiumoxyd oder -hydroxyd erhalten, sublimirt in der Rothglühhitze in farblosen Rhomboëdern. Es ist in Wasser unlöslich, wird durch Säuren nicht verändert und ist überhaupt sehr beständig. Mit den Fluoriden der Alkalimetalle bildet es unlösliche Doppelfluoride. Die Verbindung $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ kommt in Grönland in beträchtlichen Ablagerungen als Kryolith vor und wird zu Soda und Thonerdefabrikation verwendet (S. 339).

Aluminiumoxyd Al_2O_3 , Thonerde, findet sich in der Natur in hexagonalen Prismen krystallisirt und durch Beimengungen gefärbt als Rubin, Saphir und Korund. Unreiner, Thonerde und Eisenoxyd enthaltender Korund heisst Smirgel; er dient zum Poliren von Glas. Das spezifische Gewicht dieser Mineralien beträgt 3,9; ihre Härte ist nur wenig geringer als die des Diamants. Künstlich erhält man Aluminiumoxyd durch Glühen des Hydroxydes als ein weisses amorphes Pulver, das in der Knallgasflamme zu einem

durchsichtigen Glase schmilzt. Glüht man ein Gemenge von Aluminiumfluorid mit Bortrioxyd in der Weissglühhitze, so verflüchtigt sich Fluorbor und es hinterbleibt krystallisirtes Aluminiumoxyd:



Das krystallisirte oder stark geglühte Aluminiumoxyd ist in Säuren fast unlöslich; um es aufzuschliessen, schmilzt man es mit Aetzalkalien oder mit primärem Kaliumsulfat (SO_4KH).

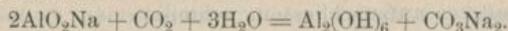
Aluminiumhydroxyde, Thonerdehydrate. Das normale Hydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ findet sich in der Natur als Hydrargillit. Das Hydroxyd $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ bildet den Diaspor. Der in grossen Ablagerungen (namentlich in Frankreich, in Kärnthen und im Kaukasus) vorkommende Bauxit besteht aus einem Gemenge des Hydroxydes $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_2$ mit Eisenoxyd. Künstlich erhält man das normale Hydroxyd als eine weisse voluminöse Gallerte, wenn man ein lösliches Aluminiumsalz mit Ammoniak oder mit Alkalicarbonaten fällt (im letzten Falle entweicht Kohlendioxyd, s. S. 415). Frisch gefällt löst sich der Niederschlag leicht in Säuren und in Kali- und Natronlauge; durch langes Verweilen aber unter Wasser, oder nach dem Trocknen wird er, ohne Veränderung der Zusammensetzung, in Säuren schwer löslich. Vorsichtig erwärmt, geht das normale Hydroxyd zuerst in das Hydrat AlO.OH über.

Das frisch gefällte Hydroxyd löst sich leicht in einer Lösung von Aluminiumchlorid oder essigsäurem Aluminium. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse (S. 269), so diffundirt das Aluminiumsalz oder Krystalloid, und es hinterbleibt im Dialysator die reine wässrige Lösung des Hydroxyds. Die Lösung besitzt schwach alkalische Reaction und wird durch geringe Mengen von Säuren, Alkalien und vieler Salze coagulirt — das lösliche Hydroxyd verwandelt sich in die unlösliche gelatinöse Modification.

Das gallertartige Aluminiumhydroxyd besitzt die Eigenschaft, viele Farbstoffe aus ihren Lösungen zu fällen, indem es mit ihnen gefärbte, unlösliche Verbindungen (Lackfarben) bildet. Hierauf beruht die Anwendung des Aluminiumhydroxydes in der Färberei als Beizmittel. Gewöhnlich gebraucht man zum Beizen der Gewebe das essigsäure Salz des Aluminiums. Die mit diesem Salz getränkten Gewebe werden durch Wasserdampf erhitzt, wobei das wenig beständige essigsäure Salz zersetzt wird; es entweicht Essigsäure, während das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd sich in der Faser des Zeugens absetzt. Taucht man das so gebeizte Zeug in die Lösung des Farbstoffes, so wird er durch das Aluminiumhydroxyd auf der Faser fixirt. Anstatt des essigsäuren Salzes wird gegenwärtig auch das sich ähmlich verhaltende Natriumaluminat angewandt.

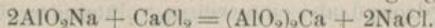
Das Aluminiumhydroxyd verhält sich wie eine schwache Säure; es vermag mit starken Basen salzartige Verbindungen zu geben. Verdampft man seine Lösung in Kali- oder Natronlauge vorsichtig, oder fügt man ihr Alkohol hinzu, so erhält man weisse,

amorphe Verbindungen von der Zusammensetzung AlO_2K , AlO_2Na und $\text{Al}(\text{ONa})_3$; die Kaliumverbindung kann auch krystallisiert erhalten werden. Diese Aluminate sind wenig beständig und werden schon durch Kohlensäure unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd zersetzt:



Das so erhaltene Thonerdehydrat ist, im Unterschiede zu dem aus sauren Thonerdelösungen durch Alkalien gefällten Hydrate, nicht gallertartig und in Säuren, namentlich Essigsäure, weit schwieriger löslich; es bildet die gewöhnliche Thonerde des Handels.

Aus der wässrigen Lösung der Alkalialuminate werden durch Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum die entsprechenden Erdalkali-aluminate als weisse Niederschläge gefällt:



Aehnliche Aluminate finden sich häufig in der Natur, als krystallisirte Mineralien. So bestehen die Spinelle hauptsächlich aus Magnesiumaluminat $\begin{matrix} \text{AlO} \cdot \text{O} \\ \text{AlO} \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Mg}$; der Chrysoberyll ist Beryllium-

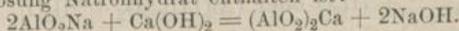
aluminat $\begin{matrix} \text{AlO} \cdot \text{O} \\ \text{AlO} \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Be}$; der Gahnit — Zinkaluminat $\begin{matrix} \text{AlO} \cdot \text{O} \\ \text{AlO} \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Zn}$. Fast alle diese, allgemein als Spinelle bezeichneten Mineralien krystallisiren, gleich den entsprechenden Chromoxydverbindungen (s. diese), in regulären Octaëdern; nur der Chrysoberyll krystallisirt rhombisch, der Hausmannit $\text{Mn}_3\text{O}_4 = \begin{matrix} \text{MnO} \cdot \text{O} \\ \text{MnO} \cdot \text{O} \end{matrix} \text{Mn}$ aber quadratisch.

In der Technik wird die Thonerde aus Kryolith (s. S. 339) oder aus Bauxit (s. S. 413) und ähnlichen Thonerde-haltigen Mineralien gewonnen. Der gepulverte Bauxit wird mit trockenem Natriumcarbonat in Flammenöfen erhitzt und das dadurch entstandene Natriumaluminat mit Wasser ausgelangt. Aus der klaren Lösung wird durch Kohlensäure Thonerdehydrat gefällt, während Natriumcarbonat gelöst bleibt und wiedergewonnen wird. Das getrocknete Thonerdehydrat kommt als weisses Pulver in den Handel.

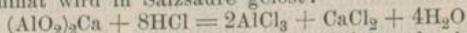
Nach einem von Baeyer angegebenen Verfahren wird der fein gemahlene Bauxit mit Aetznatron behandelt und die Lösung des Aluminats mit etwas frisch gefällter, krystallisirter Thonerde (wie sie durch Einleiten von Kohlensäure in kalte Aluminatlösung erhalten wird) durchführt. Nach einigen Stunden scheidet sich die gesammte Thonerde ab; die alkalische Lösung geht in den Betrieb zurück. Das Verfahren beruht auf der Zersetzung der Aluminate durch Wasser; die eingerührte Thonerde wirkt ähnlich wie ein Glaubersalzkrystall auf übersättigte Lösungen (s. S. 334).

Die aus sauren Lösungen durch Alkalien gefällte gallertartige, leicht lösliche (colloïdale) Thonerde (s. oben) wird fabrikmässig, nach dem Verfahren von Löwig, in der Weise dargestellt, dass man die Lösung von

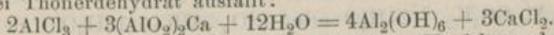
Natriumaluminat mit Kalkmilch zersetzt; es fällt Calciumaluminat aus, während in Lösung Natronhydrat enthalten ist:



Das Calciumaluminat wird in Salzsäure gelöst:

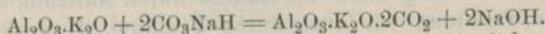


und zu der Lösung die entsprechende Menge Calciumaluminat zugefügt, wobei Thonerdehydrat ausfällt:

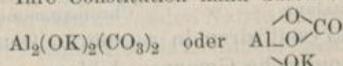


Zugleich mit der Thonerde wird nach diesem Verfahren das bei der ersten Reaction entstehende Natronhydrat gewonnen.

Leitet man in eine Lösung der Alkalicarbonate Kohlensäure ein und fügt zu gleicher Zeit die Lösung eines Alkialuminates hinzu, so werden weisse Niederschläge von Aluminium-alkalicarbonaten gefällt:

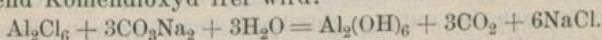


Das entstandene Aetzalkali wird durch die Kohlensäure wieder in Bicarbonat übergeführt. Die Niederschläge bilden in trockenem Zustande weisse, kreideähnliche Massen und enthalten bei 90° noch 5 Mol. Wasser: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Ihre Constitution kann durch die Formel

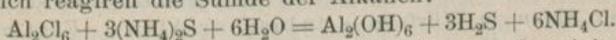


ausgedrückt werden. Sie lösen sich sehr leicht in verdünnten Säuren, auch Essigsäure, unter Entwicklung von Kohlensäure und eignen sich zur Darstellung reiner Thonerdebeizen und antiseptischer Lösungen (Löwig).

Der basische Charakter des Aluminiumhydroxydes überwiegt den sauren, ist aber so schwach, dass es mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, keine Salze zu bilden vermag. Fügt man zu der Lösung eines Aluminiumsalzes Natriumcarbonat, so wird Aluminiumhydroxyd gefällt, während Kohlendioxyd frei wird:



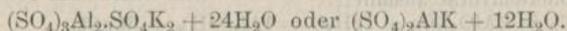
Aehnlich reagiren die Sulfide der Alkalien:



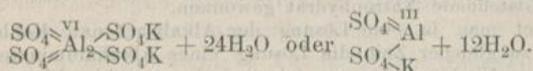
Aluminiumsulfat $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$, schwefelsaures Aluminium, krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit 16 Mol. H_2O in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind; sie schmelzen beim Erhitzen und verlieren alles Wasser. Das Aluminiumsulfat wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure, oder durch Zersetzen von reinem Aluminiumsilicat (Thon) mit Schwefelsäure gewonnen; man filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und verdampft die Lösung des Sulfates. Fügt man zu der Lösung des Sulfates eine zur vollständigen Fällung ungenügende Menge Ammoniak, so scheiden sich basische Sulfate aus. Aehnliche basische Salze finden sich auch in der Natur; so besitzt

der zur Bereitung von Alaun dienende Aluminit die Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{AlO})_2\text{SO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$.

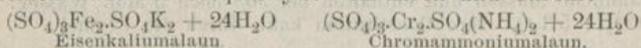
Das Aluminiumsulfat vermag mit den Sulfaten der Alkalimetalle sich zu Doppelsalzen zu vereinigen, welche Alaune genannt werden, wie Kaliumalaun:



Ihre Constitution wird durch folgende Formeln ausgedrückt.



In dieser Verbindung kann das Kalium durch Natrium, Ammonium, Rubidium, Caesium, wie auch durch Thallium, Hydroxylamin und gewisse organische Basen vertreten werden. Aehnliche Doppelsulfate bilden auch die Sesquioxide von Eisen und Chrom:



Alle diese Alaune krystallisiren in regulären Octaëdern oder Würfeln und können isomorphe Gemenge bilden.

Der wichtigste unter ihnen ist der Aluminium-Kalium- oder gewöhnliche Alaun (*Alumen*) $(\text{SO}_4)_3\text{AlK} + 12\text{H}_2\text{O}$. Er krystallisirt aus Wasser in grossen durchsichtigen Octaëdern, die sich in 8 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur oder in $\frac{1}{3}$ Theil kochenden Wassers lösen. Die Lösung besitzt saure Reaction und einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack. Ueber Schwefelsäure verliert der Alaun 9 (oder 18) Mol. Wasser. Beim Erhitzen schmilzt er im Krystallwasser, verliert dann alles Wasser und bildet eine weisse voluminöse Masse — gebrannter Alaun. Fügt man zu der heissen Lösung von Alaun ein wenig Natrium- oder Kaliumcarbonat, so löst sich der anfangs gefällte Niederschlag von Aluminiumhydroxyd beim Umrühren wieder auf und beim Erkalten krystallisirt dann der Alaun in Würfeln — cubischer Alaun. Fügt man zu der Lösung mehr Natriumcarbonat hinzu, so wird das basische Salz $(\text{SO}_4)_3\text{AlK}.\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt. Eine ähnliche Zusammensetzung besitzt der Alaunstein oder Alunit $(\text{SO}_4)_3(\text{AlO})_3\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$, der in beträchtlichen Ablagerungen in der Nähe von Rom (bei Tolfa) und in Ungarn vorkommt.

Die Gewinnung des Alauns im Grossen geschieht nach verschiedenen Verfahren. 1) Aus dem Alaunstein gewinnt man ihn durch Erhitzen der Masse und Ausziehen mit heissem Wasser, wobei Alaun in Lösung geht, während Aluminiumhydroxyd verbleibt; aus der so erhaltenen Lösung krystallisirt der Alaun in Combinationen des Octaëders mit Würfelflächen — römischer Alaun. 2) Als gewöhnlichstes Material zur Darstellung des Alauns diente früher der Alaunschiefer — Eisenkies (FeS_2)

und Braunkohle enthaltender, schieferiger Thon. Er wurde geröstet und mit Wasser befeuchtet längere Zeit der Einwirkung der Luft überlassen. Hierbei wurde FeS_2 in Eisensulfate und freie Schwefelsäure umgewandelt, die auf den Thon einwirkend Aluminiumsulfat bildete. Man laugte dann die Masse mit Wasser aus, fügte Kaliumsulfat hinzu und liess krystallisiren. 3) Gegenwärtig wird häufig Thon direct mit Schwefelsäure zersetzt und zu der erhaltenen Aluminiumsulfat-Lösung Kalium- oder Ammoniumsulfat hinzugefügt. 4) Als vortheilhafte Materialien zur Thonerde- und Alaungewinnung dienen auch Bauxit und Kryolith. Die Verarbeitung des Kryoliths zu Thonerde und Soda ist schon S. 339, die des Bauxits S. 414 beschrieben.

Der Ammoniumalaun $(\text{SO}_4)_2\text{Al}(\text{NH}_4) + 12\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt wie der Kaliumalaun leicht in grossen Krystallen und wird gegenwärtig seiner grösseren Billigkeit wegen fast ausschliesslich in der Technik angewandt. Der Natriumalaun ist viel leichter löslich und krystallisirt nur schwierig. Da der in der Färberei verwandte Alaun eisenfrei sein muss, so erklärt sich hieraus die Nichtanwendbarkeit des schwer krystallisirenden Natriumalauns. Uebrigens wird gegenwärtig in der Praxis der Alaun immer mehr durch Aluminiumsulfat und Natriumaluminat verdrängt, die leichter vollständig eisenfrei erhalten werden können.

Aluminiumphosphat $\text{PO}_4\text{Al} + 4\text{H}_2\text{O}$ wird aus den Lösungen der Aluminiumsalze durch Natriumphosphat als weisser gelatinöser Niederschlag gefällt; er ist in Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, leicht löslich.

Aluminiumsilicate. Unter den in der Natur weit verbreiteten Aluminiumsilicaten seien erwähnt: der Leucit $(\text{SiO}_3)_2\text{AlK}$, der Albit oder Natronfeldspath $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlNa}$, der gewöhnliche Feldspath (Orthoklas) $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$ und die verschiedenen Glimmerarten. Feldspath und Glimmer sind, zugleich mit Quarz, Bestandtheile des Granits. Bei ihrer Verwitterung unter dem Einflusse von Wasser und Kohlensäure der Luft werden die Silicate der Alkalimetalle gelöst und vom Wasser weggewaschen, während das unlösliche Aluminiumsilicat als Thon zurückbleibt. Der ganz reine Thon ist weiss und wird Kaolin oder Porzellanthon genannt; seine Zusammensetzung entspricht meistens der Formel $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mengt man Thon mit Wasser, so erhält man eine zähe knetbare Masse. Durch Trocknen und Brennen wird die Masse fest und hart und ist um so feuerbeständiger, je reiner der Thon war. Hierauf beruht die Anwendung des Thons zur Anfertigung von Thonwaren, vom rohen Ziegelstein an bis zum Porzellan.

Zur Darstellung von Porzellan verwendet man ein sehr feines Gemenge von Kaolin, Feldspath und Quarz. Beim starken Glühen schmilzt der Feldspath, füllt die Poren des Thons an und bildet so eine zusam-

mengesinterte durchscheinende Masse — das Porzellan. Wird die Masse weniger stark gegläht, so bleibt sie porös und bildet die zu feinerem Thongeschirr dienende Fayence. Um das Fayencegeschirr für Wasser undurchdringlich zu machen, wird es mit einer Glasur überzogen. Diese besteht aus verschiedenartigen, leicht schmelzbaren Silicaten. Grobe Thongefäße werden aus unreinem Thon verfertigt; man glasirt sie gewöhnlich in der Weise, dass man beim Brennen Kochsalz in den Ofen wirft. Das Salz wird durch die heissen Wasserdämpfe in Salzsäure und Natriumhydroxyd zersetzt, das auf der Oberfläche mit dem Thon ein leicht schmelzbares Silicat bildet.

Ultramarin. Das in der Natur als Lasurstein (*lapis lazuli*) vorkommende seltene Mineral, das früher unter dem Namen Ultramarin als sehr werthvolle blaue Farbe benutzt wurde, kann als eine Verbindung von Aluminiumnatriumsilicat mit Polysulfiden des Natriums aufgefasst werden. Gegenwärtig wird das Ultramarin in grossen Mengen künstlich dargestellt, indem man ein Gemenge von Thon, trockener Soda (oder Natriumsulfat), Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluss erhitzt. Es bildet sich hierbei zuerst eine grüne Masse — das grüne Ultramarin. Diese wird sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Schwefelpulver gemengt und gelinde bei Luftzutritt erhitzt, bis die gewünschte blaue Färbung eingetreten ist — das blaue Ultramarin. Als Ursache der blauen Färbung nimmt man gewöhnlich das Dasein einer complicirten Schwefelverbindung an, deren Natur indessen noch nicht aufgeklärt ist. Uebersiesst man das Ultramarin mit Salzsäure, so verschwindet die Färbung unter Freiwerden von Schwefel und Schwefelwasserstoff, was auf das Vorhandensein eines Polysulfides hinweist. Gegenwärtig werden auch violette und rothe Ultramarine bereitet, indem man über gew. Ultramarin bei 100—150° trockenes Chlorwasserstoffgas und Luft leitet.

Seltene Erdmetalle.

In einigen seltenen Mineralien, wie Cerit, Gadolinit, Euxenit, Orthit, Samarskit, Thorit, Monazit, die hauptsächlich in Schweden, Norwegen, Grönland und einigen Staaten Amerikas vorkommen, findet sich eine Reihe von Metallen die in ihrem Gesamtverhalten dem Aluminium sehr nahe stehen (vgl. S. 394). Es sind dies: Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Didym, Samarium, Ytterbium, ferner die noch wenig charakterisirten Elemente Erbium, Terbium, Gadolinium, Decipium, Thulium, Holmium, Dysprosium. Alle diese Elemente bilden in Wasser und Säuren schwer lösliche oxalsaure Salze und werden daher durch Oxalsäure aus ihren Salzlösungen gefällt. Ihre entwässerten Sulfate sind in kaltem Wasser rasch und leicht, in warmem Wasser langsam und schwer löslich und geben mit den Alkalisulfaten Doppelsalze, wovon die des Kaliums nach der Formel $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ zusammengesetzt sind. Diese sind in Wasser mehr oder weniger löslich und einige derselben zeigen sich in gesättigter Kaliumsulfatlösung als völlig unlöslich. Die ameisen-sauren Salze sind zum Theil sehr schwer löslich in Wasser, zum Theil ungemein löslich. Die wasserhaltigen Nitrats und Chloride sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die verschiedene Zersetzbarkeit der Nitrats beim Erhitzen und Schmelzen oder bei partieller Fällung mit Ammoniak bietet, neben den schon genannten Verschiedenheiten im chemischen Verhalten, ein erfolgreiches Mittel

für ihre Abscheidung und Trennung. Die Salze und Lösungen der seltenen Erdmetalle sind zum Theil farblos, zum Theil gefärbt, und die meisten der gefärbten zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft gewisse Lichtstrahlen auszulöschen und vor dem Spectralapparat sogenannte Absorptionsspectra zu geben. Die Lage der Absorptionstreifen im Spectrum, ihre Wellenlänge, ist charakteristisch für das betreffende Element und bietet ein sicheres und empfindliches Mittel zur Erkennung. Die Oxyde vieler dieser Metalle besitzen die Fähigkeit, beim Erhitzen in der Bunsen-Flamme, beträchtliche Lichtmengen auszustrahlen und die glühenden Oxyde einiger der in Salzlösungen Absorptionsspectra erzeugenden Elemente zeigen dabei die merkwürdige Eigenschaft, ein discontinuirliches Spectrum mit hellen Bändern zu geben, deren Lage den betreffenden Absorptionstreifen genau entspricht.

Am besten untersucht sind bis jetzt Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Samarium, Ytterbium, deren Atomgewichte mit sehr angenäherter Genauigkeit festgestellt sind. Am interessantesten unter ihnen ist das Scandium, mit dem Atomgewicht 44, welches die früher zwischen den Elementen Calcium und Titan vorhandene Lücke ausfüllt und sich mit dem aus dem periodischen System von Mendelejeff erschlossenen *Ekabor* als identisch erwiesen hat (vgl. Gallium, S. 423).

Scandium, Sc = 44, 1879 von Nilson entdeckt, identisch mit dem theoretischen *Ekabor* Mendelejeffs, ist namentlich im Euxenit und Gadolinit neben Ytterbium enthalten, aber noch nicht im freien Zustande abgeschieden worden. Sein Oxyd Sc_2O_3 wird durch Glühen des Hydrates oder Nitrates erhalten, und bildet ein weisses, unschmelzbares Pulver (ähnlich der Magnesia und Beryllerde); sein specif. Gewicht beträgt 3,86, die specif. Wärme 0,1530. Das Hydrat $\text{Sc}(\text{OH})_3$ wird aus den Salzlösungen durch Alkalien als gelatinöse Masse gefällt und ist im Ueberschuss der Alkalien nicht löslich. Das Nitrat krystallisirt in kleinen Prismen und wird durch Erhitzen leicht zersetzt. Das Kaliumdoppelsulfat $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ist in warmem Wasser löslich, nicht aber in Kaliumsulfatlösung. Das Chlorid des Scandiums giebt ein charakteristisches Funkenspectrum.

Yttrium, Y = 89, von Mosander im Gadolinit entdeckt, ist durch Elektrolyse des wasserfreien geschmolzenen Chlorids als graues, das Wasser in der Kälte zersetzendes Pulver erhalten worden. Viele seiner Verbindungen sind in reinem Zustande von Cleve und Höglund dargestellt worden. Es findet sich hauptsächlich im Gadolinit von Ytterby (gegen 35% Y_2O_3). Sein Oxyd ist weiss, unschmelzbar, eine starke Base, die das Ammoniak aus seinen Salzen auszutreiben vermag. Spec. Gew. = 5,04. Spec. Wärme = 0,1026. Die Yttrium-Salze sind farblos und geben kein Absorptionsspectrum. Das Kaliumdoppelsulfat $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ist in gesättigter Kaliumsulfatlösung löslich, wodurch es leicht von Scandium, Cer, Lanthan, Didym, Samarium getrennt werden kann. Das Nitrat $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet grosse zerfliessliche Krystalle. Das Chlorid $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in grossen Prismen und giebt ein glänzendes, linienreiches Funkenspectrum.

Lanthan, La = 138, wurde von Mosander im Cerit aufgefunden. Es kann aus dem geschmolzenen wasserfreien Chlorid durch Elektrolyse abgeschieden werden und gleicht in Farbe und Glanz dem Eisen. Es oxydirt sich an der Luft und verbrennt in einer Flamme mit hellem Licht. Sein spec. Gew. = 6,16, spec. Wärme = 0,0448. Das Oxyd La_2O_3 ist

blendend weiss, vereinigt sich direct mit Wasser zu dem Hydrat $\text{La}(\text{OH})_3$, welches alkalisch reagirt und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es ist eine starke Base, die aus Ammoniumsalzen schon in der Kälte Ammoniak austreibt. Das wasserfreie Sulfat $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ ist in Wasser von 4^0 sehr leicht löslich; aus der gesättigten Lösung wird beim Erwärmen auf 40^0 der grösste Theil als wasserhaltiges Salz abgeschieden. Bekannt sind die Sulfate: $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Das Kaliumdoppelsulfat $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ist schwerlöslich in Wasser und unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Das Nitrat $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ giebt grosse säulenförmige Krystalle, die beim Erwärmen das Wasser verlieren. Stärker erhitzt schmilzt das Salz und zerstäubt beim Erkalten. Es wird erst bei hoher Temperatur zersetzt. Das wasserfreie Chlorid LaCl_3 bildet eine krystallinische Masse, die an feuchter Luft zerfliesst und Krystalle des wasserhaltigen Chlorids $2\text{LaCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ liefert. Das Chlorid giebt ein sehr helles Funkenspectrum mit zahlreichen Linien. Der Einwirkung von Kathodenstrahlen in hochverdünnten Räumen ausgesetzt, leuchtet das reine Lanthanoxyd mit intensivem Lichte (Kathodoluminescenz) und zeigt vor dem Spectralapparat ein glänzendes Bandenspectrum. Die Lanthansalze sind farblos und geben kein Absorptionsspectrum.

Cer, Ce = 139,9, findet sich namentlich im Cerit (gegen 60%) und wird ebenfalls durch Elektrolyse des Chlorides gewonnen. Es ist dem Lanthan sehr ähnlich, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiger als dieses; dagegen verbrennt es viel leichter, so dass abgesprengte Partikelchen sich von selbst entzünden. Das specif. Gewicht des geschmolzenen Metalles beträgt 6,72, die specif. Wärme 0,0448. Ausser den Salzen des Sesquioxides Ce_2O_3 (Cerosalze) bildet es noch Salze des Dioxides CeO_2 (Cerisalze). Die Cerosalze sind farblos, während die Cerisalze gelb bis braun gefärbt sind; aus ersteren wird durch unterchlorigsaure Salze rothes Cerihydroxyd $\text{Ce}(\text{OH})_4$ gefällt. Mit wässriger Flusssäure entsteht aus letzterem ein Certetrafluorid $\text{CeFl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Es ergibt sich aus diesen Verbindungen, dass das Cer auch vierwerthig ist und wahrscheinlich zur vierten Gruppe des periodischen Systems gehört (s. S. 281). Wird Cer aus dem Dioxyd durch Magnesium bei Gegenwart von Wasserstoff frei gemacht, so verbindet es sich mit letztgenanntem zu Cerwasserstoff CeH_2 (vgl. S. 283).

Didym, (Di = 142), von Mosander im Cerit aufgefunden, wurde bis zum Jahre 1885 als Element betrachtet. Da gelang es Auer von Welsbach dasselbe in zwei neue Elemente zu zerlegen, die er **Neodym** = Nd (141?) und **Praseodym** = Pr (144?) benannte. Das Oxyd des alten Didyms (von *διδύμοι*, Zwilling, als steter Begleiter von Cer und Lanthan) zeigte nach heftigem Glühen eine hellgraue Farbe, das Oxyd von Neodym hat eine bläuliche, das von Praseodym eine grünlich-weisse Farbe. Während die Salze des alten Didyms eine Amethyst-ähnliche Farbe besaßen, zeigen die Salze von Neodym eine rothviolette, die von Praseodym eine intensiv lauchgrüne Färbung. Die Salze und Lösungen des alten Didyms gaben ein prachtvolles Absorptionsspectrum, die Salze der neuen Componenten zeigen von einander verschiedene Absorptionsspectra, Theile des alten Didym-Absorptionsspectrums. Das gleiche gilt auch für die Funkenspectra. Die Reindarstellung der beiden Substanzen ist schwierig, sie sind noch wenig untersucht. In neuester Zeit ist der elementare Charakter derselben zweifelhaft geworden. Die genaue Betrachtung der Absorptionsspectra einer grossen Zahl von Didymlösungen aus verschie-

denen Mineralien haben nämlich Krüss und Nilson gezeigt, dass die Absorptionstreifen des Neodyms und Praseodyms darin mit veränderten Intensitäten auftreten, dass manche Streifen sogar gänzlich fehlen. Sie schliessen daraus auf die Zerlegbarkeit beider Körper in wirkliche Elemente.

Samarium, Sm = 150, wurde zuerst von M. Delafontaine und fast gleichzeitig von Lecoq de Boisbaudran 1878 im Samarskit von Nord Carolina U. S. A. durch Beobachtung unbekannter Absorptionstreifen entdeckt. Man hat es auch im Cerit, Gadolinit und Orthit gefunden. Maignac stellte das Oxyd und einige Salze 1880 in fast reinem Zustande dar, und nach ihm hat P. T. Cleve eine ausführliche Untersuchung mit reinem Material vorgenommen. Das Metall ist noch nicht dargestellt. Das Oxyd ist rein weiss vom spec. Gew. 8,38, zeigt, in der Bunsenflamme erhitzt, ein bedeutendes Lichtemissionsvermögen und ein discontinuirliches Spectrum mit hellen Bändern. Die Farbe der Samariumsalze ist hell schwefelgelb. Sie geben, wie auch die Lösungen, ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Das Sulfat $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bildet kleine, in Wasser schwerlösliche Krystalle. Mit Kaliumsulfat giebt es ein Doppelsalz, schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Das Nitrat $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ krystallisirt, schmilzt leicht und wird dabei zersetzt. Das Chlorid $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet grosse tafelförmige Krystalle und giebt ein deutliches Funkenspectrum.

Ytterbium, Yb = 173. Ytterbiumoxyd wurde 1878 von Maignac als Hauptbestandtheil der früher für einheitlich gehaltenen Erbinerde von Bahr und Bunsen erkannt. Man gewinnt es bei der wiederholten partiellen Zersetzung des Nitratgemenges dieser Erden durch vorsichtiges Erhitzen. Ytterbium- und Scandium-oxyd werden als schwächste Basen zuerst abgeschieden und können durch Kaliumsulfat getrennt werden. Ytterbiumoxyd Yb_2O_3 ist ein weisses unschmelzbares Pulver vom specif. Gew. 9,17; seine specif. Wärme beträgt 0,0646. Es ist leicht löslich in Säuren und giebt farblose Salze, welche kein Absorptionsspectrum zeigen. Ytterbiumsulfat $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ bildet grosse luftbeständige Säulen; mit Kaliumsulfat giebt es ein in Wasser und gesättigter Kaliumsulfatlösung leicht lösliches Doppelsalz. Ytterbiumchlorid giebt ein linienreiches Funkenspectrum.

Erbium = Er. Mosander zeigte 1843, dass die für einheitlich gehaltene Yttererde ein Gemenge von drei Erden sei, der Erbin-, Terbin- und Ytter-Erde. Heute bezeichnet man als Erbinerde das rosenrothe Oxyd aus der alten Yttererde welches Mosander Terbinerde genannt hatte. Bahr und Bunsen 1866, sowie P. T. Cleve und Högglund 1873 hatten dasselbe in grösserer Menge aus dem Gadolinit gewonnen und man hielt es für einheitlich. Maignac schied aber 1878 das Ytterbium, Nilson 1879 das Scandium daraus ab (s. o.) und fortgesetzte Untersuchungen lehrten, dass es noch in mehrere Stoffe zerlegt werden kann. Die alte Erbinerde giebt ein an Streifen reiches Absorptionsspectrum und die Thatsache, dass durch partielle Zersetzung ihres Nitrats beim Schmelzen, oder durch fractionirtes Fällen der Nitratlösung mit verdünntem Ammon, Antheile erhalten werden, in denen die Absorptionstreifen in verschiedener Anzahl und Stärke auftreten, führte zunächst P. T. Cleve zur Annahme von drei darin vorkommenden Elementen, dem eigentlichen Erbium, dem **Thulium** = Tm und dem **Holmium** = Ho. Lecoq de Boisbaudran fand dann durch ähnliche Beobachtungen, dass Holmium ausserdem noch

Dysprosium = Dy (*δυσπρόσιτος*, schwer zugänglich) enthalte. Nach Nilsson und Krüss sind Erbium, Thulium, Holmium und Dysprosium noch weiterer Zerlegung fähig.

Terbium = Tr. Terbiumoxyd (Terbinerde) wurde von Mosander in der alten Yttererde entdeckt (s. o.) jedoch damals von ihm Erbiumoxyd (Erbinerde) benannt. Es findet sich in geringer Menge im Gadolinit von Ytterby in Schweden. Die Bezeichnungen: Yttrium, Erbium, Terbium, Ytterbium, sind Umsetzungen der Silben des Wortes Ytterby. Im Samarskit von Nord Carolina U. S. A. ist es in grösserer Menge enthalten. Das Metall ist noch nicht dargestellt. Terbiumoxyd bildet ein dunkel orangerothes Pulver, welches sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor auflöst. Im Wasserstoffstrom erhitzt entfärbt es sich mit geringem Gewichtsverlust und wird vollkommen weiss. Wahrscheinlich ist das orangefarbige Terbiumoxyd ein Superoxyd. Die Salze der Terbinerde sind farblos und geben kein Absorptionsspectrum. Schwerlöslich in Wasser ist das Terbiumformiat. Die Kalium- und Natriumsulfat-Doppelsalze sind schwer löslich in gesättigter Kaliumsulfat- und Natriumsulfat-lösung. Das Chlorid giebt kein Funkenspectrum. Terbiumoxyd ist wahrscheinlich identisch mit dem Oxyd des **Philippium** von M. Delafontaine und dem Oxyd des **Mosandrium** von Lawrence Smith. Lecoq de Boisbaudran glaubt in der Terbinerde noch zwei Erden annehmen zu müssen die er vorläufig als *Za* und *Zβ* bezeichnet.

Gadolinium, Gd = 156,30? Gadoliniumoxyd (Gadolinerde) ist von Marignac im Samarskit von Nord Carolina entdeckt worden und kommt auch in einigen Orthiten vor. Es ist ein fast farbloses Pulver, leicht löslich in Säuren. Die Salze und Salzlösungen zeigen kein Absorptionsspectrum, und das Chlorid giebt kein Funkenspectrum. Wird Gadolinerde in einer fast gasleeren Röhre den Kathodenstrahlen eines Inductariums ausgesetzt, so leuchtet sie mit feuerrothem Lichte (Kathodoluminescenz) und zeigt vor dem Spectralapparat ein Spectrum mit einer hellen orangerothen Linie, deren Wellenlänge $\lambda = \mu\mu$ 6094 beträgt.

Decipium, Dp = 171? Das Oxyd, die Decipinerde wurde von Delafontaine im Samarskit von Nord Carolina entdeckt. Es ist farblos und gibt farblose Salze, die kein Absorptionsspectrum zeigen. Das Doppelsalz des Decipiumsulfats mit Kaliumsulfat ist unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Ein Funkenspectrum des Decipiums ist nicht bekannt.

2. Gruppe des Galliums.

In ähnlicher Beziehung wie Kupfer, Silber und Gold zum Natrium, wie Zink, Cadmium und Quecksilber zum Magnesium, stehen zum Aluminium die 3 Schwermetalle Gallium, Indium und Thallium (s. S. 408):

Cu	63,3	Zn	65,1	Ga	69,8	Ge	72,3	As	74,9
Ag	107,66	Cd	111,8	In	113,4	Sn	118,8	Sb	119,6
Au	196,7	Hg	199,8	Tl	203,7	Pb	206,4	Bi	208,4

Sie bilden die entsprechenden Glieder der drei grossen Perioden und schliessen sich als zweite Untergruppe an das Aluminium an,

während die erste mehr basische Untergruppe durch einige Cermetalle gebildet wird (vgl. S. 407). Durch diese Stellung im periodischen System wird der Gesamtcharakter der drei zu besprechenden Elemente in weitem Masse bestimmt, indem nach allen Richtungen gesetzmässige Beziehungen hervortreten, wie das z. B. an den specif. Gewichten, den Schmelzpunkten und anderen physikalischen Eigenschaften der freien Metalle ersichtlich ist:

	Ga	In	Tl
Atomgewicht	69,8	113,4	203,6
Specif. Gewicht	5,9	7,4	11,8
Schmelzpunkte	30 ^o	176 ^o	290 ^o

Zu der Gruppe III des periodischen Systems gehörend, bilden Gallium, Indium und Thallium Verbindungen der dreiwertigen Form, die den Aluminiumverbindungen in manchen Beziehungen ähnlich sind.

Gleich den andern Elementen mit hohem Atomgewicht (Gold, Quecksilber, Blei) zeigt das Thallium grössere Abweichungen von den Gruppeneigenschaften (vgl. S. 378), was sich namentlich darin äussert, dass es ausser den Verbindungen der Form TlX_3 auch solche der Form TlX zu bilden vermag. Fasst man aber das Thallium als Glied der letzten grossen Periode auf (Platin, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismuth), so findet man, dass auch seine Verbindungsformen, wie die der andern Elemente dieser Reihe, einer merkwürdigen Gesetzmässigkeit unterliegen, und zwar sowohl nach der höchsten als nach der niedrigsten Verbindungsstufe:

$PtCl_2$	$AuCl$	$HgCl$	$TlCl$	$PbCl_2$	$BiCl_3$
$PtCl_4$	$AuCl_3$	$HgCl_2$	$TlCl_3$	$PbCl_4$	BiX_5

1. Gallium.

Ga = 69,8.

Das Gallium wurde 1875 von Lecoq de Boisbaudran mittelst der Spectralanalyse in einer Zinkblende von Pierrefitte entdeckt und nachher auch in anderen Blenden, von Bensberg a. Rhein und von Asturien, aufgefunden. Es ist identisch mit Linnemann's Austrium. Schon im Jahre 1869 sagte Mendelejeff auf Grund der von ihm gegebenen Tabelle des periodischen Systems der Elemente das Dasein eines Metalles voraus (zwischen dem Aluminium und Indium stehend, mit dem Atomgewicht nahe = 69), das er Ekaaluminium nannte, und dessen Eigenschaften durch seine Stellung im System in weitem Maasse bestimmt waren.

Die Uebereinstimmung der meisten damals bekannten Eigenschaften des Galliums mit denen des theoretischen Ekaaluminiums machte es überaus wahrscheinlich, dass das Gallium dieses durch die Theorie voraus verkündete Element sei. Die volle Bestätigung ergab sich aber erst, als das experimentell bestimmte Atomgewicht sich als mit dem theoretischen übereinstimmend erwies.

Das Gallium ist bis jetzt nur in sehr geringer Menge erhalten und nur unvollständig untersucht worden. Es zeichnet sich durch sein aus zwei violetten Linien bestehendes Spectrum aus. In freiem Zustande durch Elektrolyse der ammoniakalischen Lösung seines Sulfates abgeschieden, stellt es ein weisses, hartes Metall dar, vom specif. Gew. 5,9, mit dem Schmelzpunkt 30° . Es oxydirt sich an der Luft nur oberflächlich, wird durch Wasser nicht verändert und ist bis zur Rothgluth nicht flüchtig. Aehnlich wie Aluminium wird es durch Salpetersäure kaum angegriffen, löst sich aber leicht in Salzsäure und ebenso, unter Wasserstoffentwicklung, in Kalilauge und in Ammoniak.

Mit Aluminium vereinigt sich Gallium zu Legirungen, wovon die Gallium-reichen auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben (vgl. S. 298) und auf Wasser mit ähnlicher Lebhaftigkeit zersetzend einwirken, wie Natrium.

Galliumoxyd Ga_2O_3 entsteht beim Glühen des Nitrates und bildet eine weisse Masse, die im Wasserstoffstrom erhitzt sublimirt. Das **Hydroxyd** $\text{Ga}(\text{OH})_3$ wird aus den entsprechenden Salzen durch Alkalien als flockiger Niederschlag gefällt, der leicht in Alkalien, etwas schwerer in Ammoniak löslich ist.

Galliumchlorid GaCl_3 entsteht beim Erhitzen von Gallium in Chlorgas oder in Chlorwasserstoff, bildet grosse farblose Krystalle, die bei 75° schmelzen, sublimirt schon gegen 60° und siedet bei $215-220^{\circ}$. Seine Dampfdichte entspricht über 440° der Formel GaCl_3 , bei 270° aber sehr nahe der Formel Ga_2Cl_6 (vgl. S. 399). Das Galliumchlorid raucht und zerfliesst ähnlich dem Aluminiumchlorid an der Luft und zersetzt sich beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung.

Galliumnitrat $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ und **Galliumsulfat** $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ sind krystallinisch und leicht zerfliesslich. Das Sulfat bildet mit Ammoniumsulfat das dem Alaun sehr ähnliche Doppelsalz $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Durch Schwefelwasserstoff wird Gallium nur aus essigsaurer Lösung gefällt.

Ausser dem Galliumchlorid giebt es noch ein **Galliumdichlorid** GaCl_2 , das durch Erhitzen von Galliumtrichlorid mit metallischem Gallium entsteht. Es bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 164° zu einer hellen Flüssigkeit und destillirt bei 535° . Seine Dampfdichte entspricht bei 1000° der Formel GaCl_2 .

2. Indium.

$\text{In} = 113,4$.

Wegen einiger Aehnlichkeit mit dem Zink wurde das Indium als zweierthiges Metall und seine Verbindungen als nach der Form InX_2 zusammengesetzt betrachtet; es ergab sich hieraus das Atomgewicht des Indiums zu 75,6. Aus der Bestimmung der specifischen Wärme folgt aber,

dass das Atomgewicht anderthalbmal so gross ist (vgl. S. 295). Das Indium ist daher dreiwertig und seine Verbindungen sind nach der Form InX_3 zusammengesetzt. Nach der so festgestellten Atomgewichtsgrösse gehört das Indium zur Gruppe des Aluminiums, mit dem es auch in seinen Verbindungen einige Aehnlichkeit zeigt.

Das Indium wurde 1863 von Reich und Richter mittelst der Spectralanalyse entdeckt; sein Spectrum enthält eine sehr helle indigoblaue Linie — daher auch der Name. Es kommt nur in sehr geringen Mengen, namentlich in einigen Zinkblenden zu Freiberg und am Harze vor.

Das Indium ist ein silberweisses, weiches und zähes Metall vom specif. Gewicht 7,42. Es schmilzt bei 175° und destillirt in der Weissglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; erhitzt, verbrennt es mit blauer Farbe zu Indiumoxyd. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur wenig löslich, sehr leicht aber in Salpetersäure.

Indiumchlorid InCl_3 wird durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Indium oder auf ein glühendes Gemenge von Indiumoxyd mit Kohle erhalten. Es sublimirt in weissen, glänzenden Blättchen, die an der Luft zerfliessen. Seine Dampfdichte entspricht bei $600\text{--}800^{\circ}$ der Formel InCl_3 ; über 840° erleidet es eine allmähliche Zersetzung. In wässriger Lösung wird es beim Eindampfen nicht zersetzt.

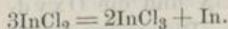
Indiumoxyd In_2O_3 durch Erhitzen des Hydroxydes erhalten, bildet ein gelbes Pulver. **Indiumhydroxyd** $\text{In}(\text{OH})_3$ wird aus den Lösungen der Indiumsalze durch Alkalien als gelatinöser Niederschlag gefällt, der in Kali- und Natronlauge löslich ist.

Indiumnitrat $(\text{NO}_3)_3\text{In}$ krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in weissen zerfliesslichen Nadeln. **Indiumsulfat** $(\text{SO}_4)_3\text{In}_2$ hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung von Indium in Schwefelsäure als gallertartige Masse, die $3\text{H}_2\text{O}$ enthält. Mit Ammoniumsulfat bildet es einen Alaun.

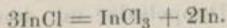
Indiumsulfid In_2S_3 wird aus den Lösungen der Indiumsalze durch Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag gefällt; mit Schwefelalkalien vereinigt es sich zu Sulfosalzen, z. B. InS.SK (von InO.OH abzuleiten).

Ausser diesen Verbindungen der dreiwertigen Form bildet das Indium noch Indiumdichlorid und Indiummonochlorid.

Indiumdichlorid InCl_2 entsteht durch Erhitzen von metallischem Indium im Chlorwasserstoff-Strom und bildet eine weisse Krystallmasse, die stärker erhitzt zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt und sublimirt. Seine Dampfdichte entspricht bei $1000\text{--}1400^{\circ}$ der Formel InCl_2 . Durch Wasser wird Indiumdichlorid sogleich in Indiumtrichlorid und metallisches Indium zerlegt:



Indiummonochlorid InCl entsteht, ähnlich dem Galliumdichlorid (S. 424), durch Erhitzen von Indiumdichlorid mit metallischem Indium; es bildet eine strahlige rothgelbe Masse, die geschmolzen rothschwarz ist. Seine Dampfdichte entspricht bei $1100\text{--}1400^{\circ}$ der Formel InCl . Durch Wasser wird es sogleich in Indiumtrichlorid und metallisches Indium zerlegt:



3. Thallium.

Tl = 203,6.

Das Thallium ist in der Natur ziemlich verbreitet, kommt aber nur in geringer Menge vor. In dem sehr seltenen Mineral Crookesit sind, neben Kupfer, Selen und Silber, gegen 17% Thallium enthalten. Es begleitet häufig das Kalium im Sylvin und Carnallit und in Mineralquellen und ist namentlich in einigen Schwefelkiesen und Zinkblenden enthalten. Beim Rösten dieser Kiese zur Schwefelsäuredarstellung nach dem Kammerprocess setzt es sich im Flugstaub und im Kammerschlamm ab; es wurde darin fast gleichzeitig von Crookes (1861) und Lamy (1862) mittelst der Spectralanalyse entdeckt.

Zur Abscheidung des Thalliums wird der Flugstaub mit Wasser oder Schwefelsäure ausgekocht; aus der Lösung wird durch Salzsäure Thalliumchlorür gefällt. Das Thalliumchlorür wird dann in Thalliumsulfat verwandelt und daraus durch Zink oder mittelst Elektrolyse freies Thallium abgeschieden.

Das Thallium ist ein weisses Metall, weich wie Natrium, vom specif. Gewicht 11,8. Es schmilzt bei 290° und destillirt in der Weissglühhitze. An feuchter Luft oxydirt es sich oberflächlich sehr rasch; Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Man bewahrt es daher am besten unter Wasser in einem geschlossenen Gefässe auf. Bei Zutritt von Luft löst es sich allmählich in Wasser zu Thallohydroxyd und Thallocarbonat. An der Luft erhitzt, verbrennt das Thallium mit schön grüner Flamme, deren Spectrum eine sehr leuchtende grüne Linie zeigt (daher der Name Thallium, von *θαλλος*, grüner Zweig). In Schwefelsäure und Salpetersäure ist das Thallium leicht löslich; durch Salzsäure wird es wegen der Unlöslichkeit des Thalliumchlorürs nur wenig angegriffen.

Das Thallium bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Oxydul- oder Thallo-TlX und die Oxyd- oder Thalli-Verbindungen TlX₃ (s. S. 423). Die ersten sind den Verbindungen der Alkalimetalle (wie auch denen des Silbers) sehr ähnlich. Dies äussert sich namentlich in der Löslichkeit des Hydroxydes und Carbonates in Wasser; diese Lösungen besitzen alkalische Reaction. Auch sind viele Salze des Thalliumoxyduls isomorph mit Kaliumsalzen und bilden ähnlich wie diese Doppelsalze mit den Salzen anderer Metalle (vergl. Alaune, S. 416). Durch die Unlöslichkeit seiner Schwefel- und Halogenverbindungen nähert sich das einwerthige Thallium dem Silber und Blei.

In den nach der Form TlX_3 zusammengesetzten Oxydverbindungen ist das Thallium gleich dem Aluminium dreiverthig, zeigt aber sonst kaum eine Aehnlichkeit mit ihm.

1. Oxydulverbindungen des Thalliums.

Thalliumoxydul Tl_2O entsteht bei der Oxydation des Thalliums an der Luft und beim Erhitzen des Hydroxydes auf 100° . Es bildet ein schwarzes Pulver, das sich in Wasser zu dem Hydroxyde löst.

Thallohydroxyd $TlOH$ kann auch durch Zersetzen von Thallo-sulfat mit der äquivalenten Menge Aetzbaryt erhalten werden; es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in gelblichen Prismen und löst sich leicht in Wasser und Alkohol zu stark alkalischen Lösungen.

Thalliumchlorür $TlCl$ entsteht durch Erhitzen von Thallium in Chlorwasserstoffgas. Aus den Lösungen der Oxydulsalze wird es durch Salzsäure als weisser, käsiger Niederschlag gefällt, der in Wasser schwer löslich ist. Aus der heissen Lösung scheidet es sich in kleinen Krystallen ab. Es schmilzt bei 427° und siedet gegen 715° ; mit Platinchlorid bildet es, ähnlich dem Chlorkalium, ein in Wasser unlösliches Doppelsalz $PtCl_4 \cdot 2TlCl$. Aehnlicher Weise wird das Bromür als weisser, das Jodür als gelber Niederschlag erhalten. Das Jodür löst sich in Jodkaliumlösung nicht.

Thallosulfat $SO_4 Tl_2$ krystallisirt in rhombischen Prismen. Es ist mit Kaliumsulfat isomorph. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 20 Theilen Wasser. Mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe, des Eisenoxyduls, Kupferoxyds etc. (S. 369) bildet es Doppelsalze, z. B. $SO_4 Mg \cdot SO_4 Tl_2 + 6H_2O$, die den entsprechenden Doppelsalzen des Kalium- und Ammoniumsulfats ganz ähnlich und isomorph sind. Ferner bildet es mit den Sulfaten der Sesquioxyde von Eisen, Aluminium und Chrom Thalliumalaune, z. B. $(SO_4)_2 Al Tl + 12H_2O$, die dem Kaliumalaun $(SO_4)_2 Al K + 12H_2O$ entsprechen.

Thallocarbonat $CO_3 Tl_2$ entsteht aus dem Oxydul durch Absorption von Kohlendioxyd, krystallisirt in Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Th. Wasser löslich sind, und reagirt alkalisch.

Thalliumsulfür Tl_2S wird aus den Lösungen der Oxydulsalze als schwarzer, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt.

2. Oxydverbindungen des Thalliums.

Thalliumchlorid $TlCl_3$, Thallichlorid, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Thallium oder Thalliumchlorür unter Wasser und ist

in Wasser leicht löslich. Gegen 100° zersetzt es sich in Thalliumchlorür und Chlor. Aus seinen Lösungen fallen Alkalien **Thallihydroxyd** TlO.OH , als ein braunes Pulver, das bei 100° in schwarzes **Thalliumoxyd** Tl_2O_3 übergeht. Dieses zersetzt sich beim weiteren Erhitzen in Thalliumoxydul und Sauerstoff.

Das Oxyd und das Hydroxyd lösen sich in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure zu den entsprechenden Salzen: $(\text{NO}_3)_3\text{Tl}$, TlCl_3 , $(\text{SO}_4)_3\text{Tl}_2$.

Leitet man durch die Lösung von Thallihydroxyd in Kalilauge Chlor, so färbt sie sich intensiv violett, indem wahrscheinlich das Kaliumsalz einer Thalliumsäure entsteht, deren Zusammensetzung noch unbekannt ist.

Die Thalliumverbindungen sind giftig. Sie dienen zur Bereitung des Thalliumglases, das das Licht noch stärker bricht als Bleiglas. Das Spectrum der Thalliumflamme zeigt eine sehr helle grüne Linie (siehe die Spectraltafel).

Metalle der Gruppe IV.

Die Elemente der Gruppe IV des periodischen Systems (s. S. 281):

Ti = 48 Zr = 90,4 (Ce = 139,9) Th = 231,9

C = 11,9 Si = 28,4

Ge = 72,3 Sn = 118,8 Pb = 206,4

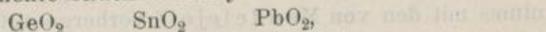
zeigen ganz ähnliche Beziehungen wie die Elemente der Gruppe III (v. S. 406). Sie besitzen indessen mehr den Charakter von Metalloïden und bilden vorherrschend Verbindungen der Formen MeX_4 und MeO_2 , wovon die letzten sich wie Säuren verhalten (v. S. 300).

Die beiden ersten Elemente mit niedrigem Atomgewicht, Kohlenstoff und Silicium, die zu den zwei kleinen Perioden gehören, sind wahre Metalloïde und bilden nur säureartige Oxyde oder Hydroxyde. Die Elemente der ersten, stärker basischen Untergruppe (v. S. 283): Titan, Zirkon, Cer und Thor, welche die vierten Glieder der grossen Perioden bilden, geben fast ausschliesslich Verbindungen der Dioxydform MeO_2 , die den Siliciumverbindungen sehr ähnlich sind; sie werden daher gewöhnlich (mit Ausnahme des Cers) bei den Metalloïden nach dem Silicium abgehandelt (s. S. 271 u. 420). Die andere Untergruppe umfasst die mehr elektronegativen Schwermetalle: Germanium Ge, Zinn Sn und Blei Pb, die den Uebergang

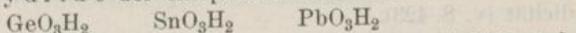
von den ihnen entsprechenden Gliedern der Gruppe III zu denen der Gruppe V bilden:

Ga 69,8	Ge 72,3	As 74,9
In 113,4	Sn 118,8	Sb 119,6
Tl 203,7	Pb 206,4	Bi 208,4.

Aus dieser mittleren Stellung erklärt sich ihr mehr metalloïder Charakter. Andererseits tritt auch in dieser Gruppe, ähnlich wie bei allen andern, mit Erhöhung des Atomgewichtes (vom Germanium zum Blei) der metallisch-basische Charakter immer mehr hervor. Alle drei Elemente bilden D i o x y d e

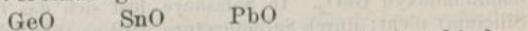


die als die A n h y d r i d e der entsprechenden Säuren



aufgefasst werden müssen, die der Kieselsäure ganz ähnlich sind, nur dass ihre Beständigkeit und Acidität nach und nach geringer wird. Das Bleidioxyd PbO_2 bildet mit Basen (namentlich Alkalien) Salze der Bleisäure, wie Kaliumplumbat PbO_3K_2 , die wenig beständig sind und durch Wasser leicht in die Bestandtheile zerlegt werden. Mit Säuren vermag das Bleidioxyd dagegen nur schwierig Salze zu bilden; beim Erwärmen mit Schwefelsäure giebt es 1 Atom Sauerstoff ab, unter Bildung des Salzes vom Monoxyde PbO ; mit Salzsäure erwärmt entwickelt es Chlor, doch lässt sich ein wenig beständiges Chlorid PbCl_4 aus Chlorblei und Chlor erhalten. Das Bleidioxyd verhält sich daher ähnlich den Superoxyden (wie Mangansuperoxyd MnO_2) und wird auch gewöhnlich Bleisuperoxyd genannt. Indessen spricht das Bestehen der Salze PbO_3Me_2 , PbCl_4 und der metallorganischen Verbindungen (wie $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ — siehe S. 283) entschieden dafür, dass das Blei vierwerthig ist und dem Zinn entspricht (v. S. 301).

Ausser Verbindungen der Dioxydform bilden die Elemente dieser Gruppe auch Verbindungen der Monoxydform



die gewöhnlich (beim Zinn und Germanium) O x y d u l v e r b i n d u n g e n genannt werden. Sie sind basischer Natur und geben Salze nur mit Säuren. Die Basicität und Beständigkeit dieser Oxydulverbindungen nimmt mit Erhöhung des Atomgewichtes allmählich zu; die Germanium- und Zinnoxidulverbindungen oxydiren sich sehr leicht zu Verbindungen der Dioxydform, während das Bleimonoxyd PbO eine starke Base ist und sehr beständige Salze bildet.

1. Germanium.

Ge = 72,3.

Das Germanium wurde 1886 von Cl. Winkler in Freiberg entdeckt. Schon 1871 hatte Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems das Bestehen eines Elementes mit dem Atomgewicht von nahe 73 vorausgesagt, das einer Lücke zwischen Silicium und Zinn entsprach; er bezeichnete es als Ekasilicium (eka bedeutet im Sanskrit: ein). Die von v. Richter erkannte volle Uebereinstimmung der wesentlichen Eigenschaften des Germaniums mit den von Mendelejeff vorhergesagten des Ekasiliciums bildet eine weitere glänzende Bestätigung des Gesetzes der Periodicität (v. S. 423).

Das Germanium wurde von Winkler in dem Argyrodit entdeckt, einem sehr seltenen Minerale, das sich unweit Freiberg i. S. fand. Argyrodit ist eine Verbindung von Schwefelsilber mit Schwefelgermanium, nach Winkler von der Formel $\text{GeS}_2 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$. Nach Penfield ist Argyrodit ebenso wie der damit isomere Confieldit nach der Formel $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$ zusammengesetzt; jener krystallisiert monoklin, dieser isometrisch. Germanium findet sich auch in sehr geringer Menge im Euxenit neben Titan und Zirkon (Krüss), im Samarskit und im Frankit. Zur Abscheidung aus diesen Mineralien schmilzt man sie mit Schwefel und Soda, wobei das Sulfosalz von Schwefelgermanium mit Schwefelnatrium gebildet wird, das beim Behandeln mit Wasser in Lösung geht (vgl. S. 432).

Das freie Germanium wird durch Reduction von Germaniumoxyd beim Erhitzen im Wasserstoffstrom oder mit Kohle als ein dunkelgraues Pulver erhalten, das gegen 900° schmilzt und beim Erstarren leicht in schönen, grauweißen, metallglänzenden Octaëdern krystallisiert. Sein spec. Gewicht beträgt 5,469 bei 20° . Seine specif. Wärme wurde bei $100^\circ = 0,0737$, bei $440^\circ = 0,0757$ gefunden, seine Atomwärme beträgt daher bei 100° 5,33, bei 440° 5,47, nimmt mithin nur unbedeutend mit der Temperatur zu, und ist (ähnlich wie beim Aluminium und Silicium) etwas kleiner als die gew. mittlere Atomwärme (vgl. S. 293).

An der Luft ist das Germanium bei mittleren Temperaturen sehr beständig; geglüht, verbrennt es unter Bildung weisser Dämpfe zu Germaniumdioxyd GeO_2 . In Salzsäure löst sich das Germanium (gleich dem Silicium) nicht; durch Salpetersäure wird es (ähnlich dem Zinn) in Dioxydhydrat verwandelt. In Aetzalkalien löst es sich erst beim Schmelzen. In der Gasflamme erhitzt, giebt das Germanium weder Flammenfärbung noch Spectrum; dieses entsteht erst bei der Einwirkung von Inductionsfunken.

Gleich dem Zinn bildet das Germanium Verbindungen des Monoxydes GeO und des Dioxydes GeO_2 ; jene werden Oxydulverbindungen, diese Oxydverbindungen oder Germaniumsäureverbindungen genannt.

Oxydulverbindungen des Germaniums.

Die Oxydulverbindungen sind sehr wenig beständig und gehen durch Oxydation sehr leicht in Oxydverbindungen über.

Germaniumoxydul GeO entsteht durch Glühen des Hydroxydes in einem Kohlensäure-Strom und bildet ein schwarzgraues Pulver. **Germaniumhydroxydul** $\text{Ge}(\text{OH})_2$ wird aus der Lösung des Dichlorides durch Aetzalkalien als gelber Niederschlag abgeschieden, der sich in Salzsäure leicht löst.

Germaniumdichlorid GeCl_2 , Germaniumchlorür, entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf erhitztes Germaniumsulfür, ist aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden.

Germaniumsulfür GeS wird aus der Lösung des Dichlorides durch Schwefelwasserstoff als rothbrauner Niederschlag gefällt. Durch Glühen von Germaniumsulfid im Wasserstoffstrom wird es in grauschwarzen Krystallen erhalten. Es löst sich in heisser Salzsäure unter Bildung des Oxydulsalzes.

Oxydverbindungen des Germaniums.

Germaniumtetrachlorid GeCl_4 entsteht durch directe Vereinigung von Germanium mit Chlor; metallisches Germanium verbrennt in Chlorgas bei gelindem Erhitzen mit bläulichem Licht, in Pulverform entzündet es sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ferner entsteht das Tetrachlorid durch Erhitzen des Sulfides GeS_2 mit Quecksilberchlorid HgCl_2 . Es bildet eine farblose bewegliche Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,887 bei 18° , die bei 86° siedet. Es raucht stark an feuchter Luft und wird durch Wasser in Chlorwasserstoff und Germaniumhydroxyd $\text{Ge}(\text{OH})_4$ zerlegt. Durch conc. Schwefelsäure wird es nicht verändert. Seine Dampfdichte beträgt bei Temperaturen von 300° bis 740° 7,4 (Luft = 1) oder 106,5 (Wasserstoff = 1), entsprechend der Molekularformel $\text{GeCl}_4 = 213,8$.

Germaniumchloroform GeHCl_3 , dem gew. Chloroform CHCl_3 (s. S. 179) entsprechend, entsteht beim Erhitzen von metallischem Germanium in Chlorwasserstoffgas. Es bildet eine bewegliche Flüssigkeit, die gegen 72° siedet; die Dampfdichte entspricht sehr nahe der Molekularformel GeHCl_3 . An der Luft trübt sich das Germaniumchloroform und scheidet farblose ölige Tropfen von **Germaniumoxychlorid** GeOCl_2 (?) aus.

Germaniumbromid GeBr_4 ist eine stark rauchende Flüssigkeit, die bei 0° zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Germaniumjodid GeJ_4 entsteht durch Erhitzen von Germaniumchlorid mit Jodkalium, oder leichter beim Leiten von Joddampf über erhitztes pulverförmiges Germanium. Es ist fest, orangefarbig, schmilzt bei 144° und siedet gegen 400° .

Germaniumdioxyd GeO_2 , Germaniumsäure-anhydrid, entsteht durch Rösten von metallischem Germanium oder von Germaniumsulfid, sowie durch Behandeln derselben mit Salpetersäure. Es bildet ein feuerbeständiges weisses Pulver vom spec. Gewicht 4,703 bei 18° . Es löst sich ein wenig in Wasser (1 Th. in 95 Th. bei 100°) und ertheilt ihm saure Reaction. **Germaniumhydroxyd** $\text{Ge}(\text{OH})_4$ oder $\text{GeO}(\text{OH})_2$, **Germaniumsäure**, entsteht durch Umsetzung von Germaniumchlorid mit Wasser; ist aber noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden, da es leicht Wasser verliert. Gleich dem Dioxide verhält sich das Hydroxyd ähnlich der Kieselsäure wie eine Säure und bildet Salze nur mit Basen. Es löst sich daher in kaustischen und kohlensauren Alkalien, namentlich leicht beim Schmelzen, während es in Säuren fast unlöslich ist.

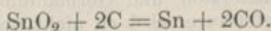
Germaniumsulfid GeS_2 , Germaniumdisulfid, wird aus seinen Sulfo-

salzen durch stark überschüssige Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden. Es entsteht auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark saure Lösungen von Germaniumoxyd als weisser voluminöser Niederschlag, der in Säuren nicht löslich, in Wasser aber leicht löslich ist. Beim Auswaschen mit Wasser geht daher der Niederschlag wieder in Lösung; durch Säuren wird er aus der wässerigen Lösung, namentlich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, wieder gefällt. Das Germaniumsulfid löst sich leicht in Aetzalkalien und Ammoniak, und bildet mit Schwefelalkalien Sulfosalze, die den Sulfostannaten ganz ähnlich sind. Ein solches Sulfosalz ist auch der Argyrodit (S. 430).

2. Zinn.

Sn = 118,8.

Das Zinn (Stannum) findet sich in der Natur hauptsächlich als Zinndioxyd SnO_2 (Zinnstein) in England (Cornwall), Sachsen und Indien. Zur Darstellung des metallischen Zinns wird der Zinnstein mürbe gebrannt und geröstet (zur Entfernung von Arsen und Schwefel), dann geschlämmt und mit Kohle in Flammenöfen erhitzt:



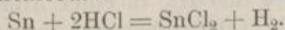
Das so gewonnene Zinn enthält gewöhnlich Eisen, Arsen und andere Metalle beigemischt; um es zu reinigen, schmilzt man es bei niedriger Temperatur, wobei das reine Zinn, die andern Metalle hinterlassend, abfließt. Das auf den indischen Inseln (Malacca) gewonnene Zinn (Banca-Zinn) ist fast chemisch rein, während das englische und sächsische gewöhnlich Arsen und Kupfer enthält.

Das Zinn ist ein fast silberweisses, stark glänzendes Metall vom specif. Gewicht 7,3. Es hat eine krystallinische Structur; biegt man einen Zinnstab, so hört man ein eigenthümliches Geräusch (Zinngeschrei), das von der gegenseitigen Reibung der verwachsenen Krystalltheilchen herrührt. Auch bei dem Anätzen einer glatten Zinnfläche mit Salzsäure erkennt man die krystallinische Structur an der auftretenden eigenthümlichen Streifung (moirirtes Zinn). Ganz reines dichtes Zinn zerfällt bei niedriger Temperatur allmählich in ein Aggregat kleiner quadratischer Krystalle (graues Zinn; spec. Gew. 5,8). Das Zinn ist ziemlich weich und sehr dehnbar und lässt sich in dünne Blätter auswalzen (Stanniol). Bei 200° wird es spröde und lässt sich dann pulvern. Es schmilzt bei 231° und destillirt in der Weissglühhitze (gegen 1700°); an der Luft erhitzt, verbrennt es mit intensivem weissen Licht zu Zinndioxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich nicht an der Luft und widersteht der Einwirkung vieler Körper, weshalb es auch zum

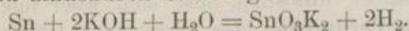
Ueberziehen kupferner und eiserner Kochgeschirre angewandt wird (Verzinnen).

Von den Legirungen des Zinns ist, ausser der Bronze (S. 395) und dem Schnellloth (S. 438), noch das Britanniametall bemerkenswerth, das aus 9 Th. Zinn und 1 Th. Antimon besteht und häufig noch 2–3% Zink und bis zu 1% Kupfer enthält.

In heisser Salzsäure löst sich das Zinn unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür:



Durch concentrirte Schwefelsäure wird es beim Erhitzen zu Stannosulfat gelöst. In Salpetersäure löst es sich je nach der Temperatur und Stärke der Säure sowohl zu Stanno- wie zu Stannisalze, oder es wird zu Metazinnsäure oxydirt; wasserfreie Salpetersäure NO_3H lässt es unverändert. Beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge wird es zu zinnsauren Salzen gelöst:

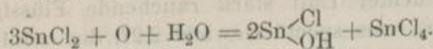


Das Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Zinnmonoxyd- und Zinndioxydverbindungen. Die zuerst genannten bezeichnet man jedoch als Zinnoxydulverbindungen und stellt ihnen die anderen als Zinnoxyd- oder Zinnsäureverbindungen gegenüber. Die Zinnoxydulverbindungen gehen durch Oxydation sehr leicht in die Glieder der zweiten Reihe über (s. u.).

1. Oxydulverbindungen des Zinns.

Zinndichlorid SnCl_2 , oder Zinnchlorür, entsteht beim Auflösen von Zinn in concentrirter Salzsäure. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt es mit 2 Molekülen Wasser ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), die es bei 100° verliert. Unter dem Namen Zinnsalz wird dieses Salz in der Färberei als Beizmittel angewandt. Das wasserfreie Zinnchlorür, welches auch durch Erhitzen von Zinn im trockenen Chlorwasserstoffgas erhalten werden kann, schmilzt bei 250° und destillirt bei 606° ohne Zersetzung. Die Dampfdichte entspricht über 900° der Formel SnCl_2 , während bei niederen Temperaturen auch die Moleküle Sn_2Cl_4 zu bestehen scheinen.

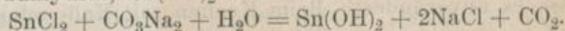
In Wasser ist das Zinnchlorür leicht löslich. Die Lösung wirkt stark reducirend und absorbirt an der Luft Sauerstoff, unter Abscheidung von basischem Zinnchlorür und Bildung von Zinnchlorid:



Bei Gegenwart von Salzsäure entsteht nur Zinnchlorid. Aus Queck-

silberchloridlösung wird durch Zinnchlorür Quecksilberchlorür oder metallisches Quecksilber gefällt (s. S. 383). Mit Chlor verbindet sich das Chlorür zu Chlorid. Mit vielen Metallechloriden vereinigt es sich zu Doppelsalzen, wie $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ und $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Durch conc. Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt.

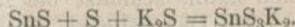
Zinnmonoxyd SnO , oder **Zinnoxidul**, entsteht beim Erhitzen seines Hydrates Sn(OH)_2 in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd. Es bildet ein schwarzbraunes Pulver, das, an der Luft erhitzt, sich entzündet und zu Zinndioxyd verbrennt. Fügt man zu der Lösung von Zinndichlorid eine Lösung von Natriumcarbonat, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von **Stannoxyd** (Zinnoxidulhydrat) Sn(OH)_2 aus:



In Ammoniak ist es unlöslich, löst sich aber leicht in Kalilauge. Beim langsamen Verdunsten der alkalischen Lösung scheiden sich dunkle Krystalle von Zinnoxidul (SnO) aus; kocht man die Lösung, so zersetzt sich das Hydroxyd in zinnsaures Kalium (SnO_3K_2), das gelöst bleibt, und metallisches Zinn.

Beim Auflösen in Säuren bildet das Hydroxyd Salze. Das Stannochlorür SnCl_2 und das Stannosulfat SO_4Sn entstehen beim Erwärmen von Zinn mit concentrirter Salzsäure, resp. Schwefelsäure (s. o.). Das Stannosulfat scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in kleinen körnigen Krystallen aus.

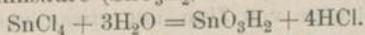
Zinnsulfür SnS , Einfach-Schwefelzinn, wird aus den Lösungen der Zinnoxidulsalze (SnCl_2) durch Schwefelwasserstoff als ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag gefällt. Durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel erhalten, bildet es eine blaugraue krystallinische Masse. In concentrirter Salzsäure löst es sich unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zu Zinnchlorür. In den Einfach-Schwefelalkalien ist es unlöslich; wird es aber mit Alkalipolysulfid (s. S. 328) gekocht, so löst es sich zu Sulfostannaten (S. 436):



2. Zinnoxidverbindungen.

Zinntetrachlorid SnCl_4 , oder Zinnchlorid entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes Zinn oder Zinnchlorür. Es ist eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit (*Spiritus fumans Libavii*), vom specif. Gewicht 2,27, die bei 114° siedet; die Dampfdichte beträgt 130 ($\text{H} = 1$) entsprechend der Molecularformel $\text{SnCl}_4 = 260,3$. An der Luft zieht das Zinnchlorid Wasser an und

verwandelt sich in eine krystallinische Masse (Zinnbutter) $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, die sich in Wasser leicht löst. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung in Metazinnssäure (SnO_3H_2) und Chlorwasserstoff:



Das Stannichlorid verhält sich ähnlich wie ein Salz; es vereinigt sich mit einigen Chlormetallen zu sogenannten Doppelsalzen, wie $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, dem *Pinksalz*, das in der Kattun-
Chlormetalloxyden gibt es $\text{SnCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SnCl}_4$.
der Hitze nicht ange-

tetrachlorid zu der sog.
völlig der Platinchlor-
steht durch Einleiten von
in Wasser; in der Kälte
bei $+9^\circ$ schmilzt.
krystallinische Masse, die
wasserstoff verbindet es
 $\text{Sn}_2\text{H}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, die in gelben

mit Jod auf 50° erhalten,
und siedet bei 295° . Eine
53) hat bei 15° das spec.
ste, die wir kennen.
gen mit Fluormetallen be-
wasserstoffsäure (SiF_6K_2)
ind.

äureanhydrid kommt
in kleinen Krystallen oder in
Menge 6,8 vor. Künstlich
leicht dargestellt; es bildet
rhombische und rhombische
Blätter, wenn die Dämpfe
eine glühende Röhre ge-
elektrischen Ofen schmelz-
fähig. Mit Natrium- und
Wasser lösliche zinnsaure

Abkühlung von Zinntetrachlorid
mit kaltem Kalium (SnO_3K_2)
Niederschlag von Zinn
peretersäure und Salzsäure

und in den Alkalien leicht löslich. Beim Aufbewahren unter Wasser
oder im Vacuum wird der Niederschlag in Säuren und Natrium-
hydratlösung unlöslich. Beide Modificationen scheinen dieselbe Zu-

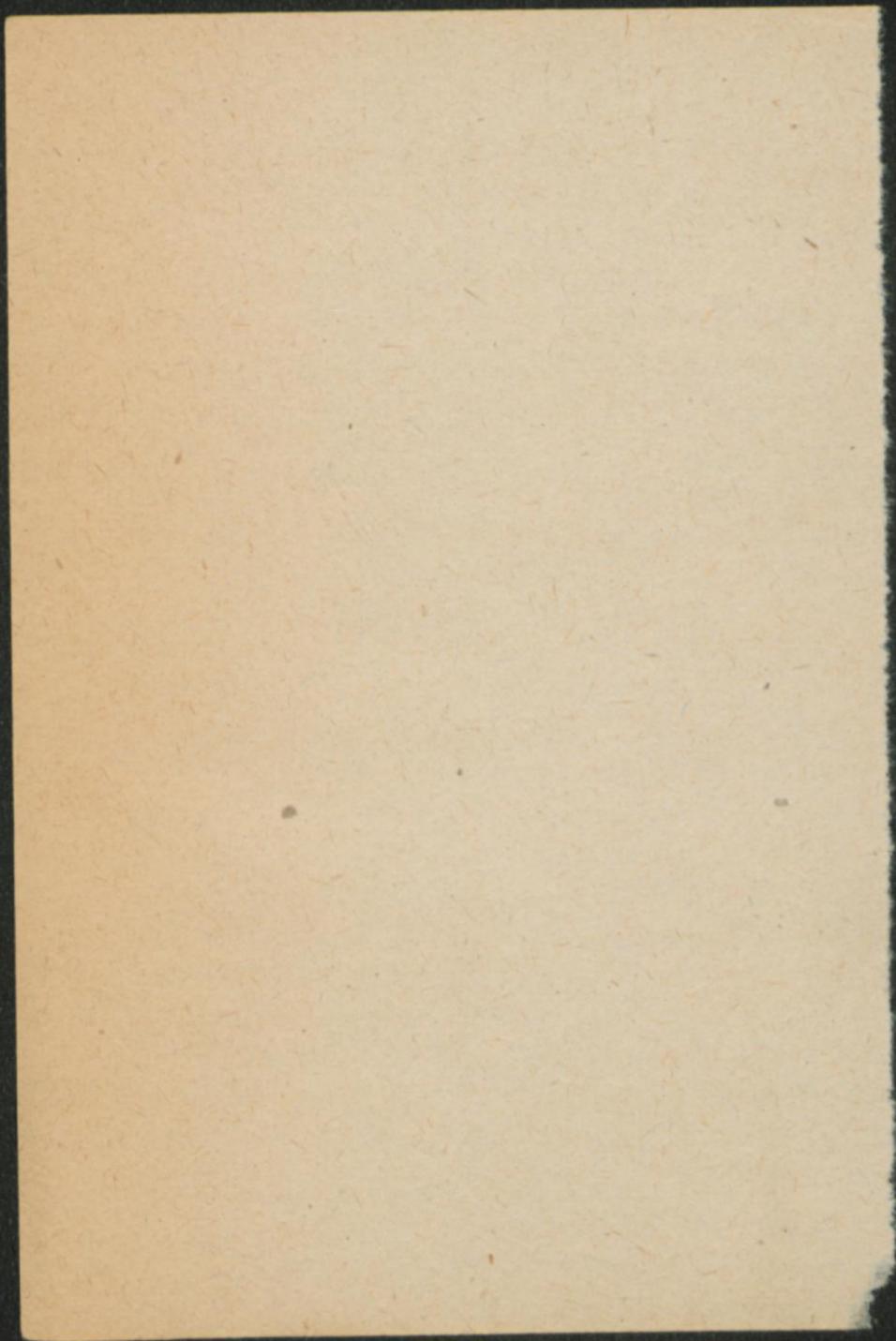
ino

lla Rocca 45.

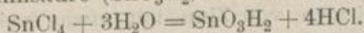
tardata scriviamo

Leyden

e rivale



verwandelt sich in eine krystallinische Masse (Zinnbutter) $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, die sich in Wasser leicht löst. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung in Metazinnsäure (SnO_3H_2) und Chlorwasserstoff:



Das Stannichlorid verhält sich ähnlich wie ein Salz; es vereinigt sich mit einigen Chlormetallen zu sogenannten Doppelsalzen, wie $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, dem *Pinksalz*, das in der Kattundruckerei Verwendung findet. Auch mit Chlormetalloxyden gibt es krystallinische Doppelverbindungen, z. B. $\text{SnCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SnCl}_4$. Von conc. Schwefelsäure wird es selbst in der Hitze nicht angegriffen.

Mit Chlorwasserstoff verbindet sich Zinntetrachlorid zu der sog. **Zinnchlorwasserstoffsäure** $\text{SnCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die völlig der Platinchlorwasserstoffsäure $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Sie entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine conc. Lösung von Zinnchlorid in Wasser; in der Kälte erstarrt sie zu einer blätterigen Krystallmasse, die bei $+9^\circ$ schmilzt.

Zinnbromid SnBr_4 bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 30° schmilzt und bei 200° siedet. Mit Bromwasserstoff verbindet es sich zu sog. Zinnbromwasserstoffsäure $\text{SnBr}_6\text{H}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, die in gelben Nadeln und Tafeln krystallisirt.

Zinnjodid SnJ_4 durch Erwärmen von Zinn mit Jod auf 50° erhalten, bildet orangerothe Octaëder, schmilzt bei 146° und siedet bei 295° . Eine Lösung von Zinnjodid in Arsentribromid (s. S. 163) hat bei 15° das spec. Gewicht 3,73; sie ist wohl die specifisch schwerste, die wir kennen.

Zinnfluorid SnF_4 ist nur in Verbindungen mit Fluormetallen bekannt (z. B. SnF_6K_2), die den Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure (SiF_6K_2) sehr ähnlich und meistens mit ihnen isomorph sind.

Zinndioxyd SnO_2 , oder Zinnoxid, Zinnsäureanhydrid kommt in der Natur als Zinnstein in quadratischen Krystallen oder in dichten braunen Massen vom specif. Gewicht 6,8 vor. Künstlich wird es durch Erhitzen von Zinn an der Luft dargestellt; es bildet dann ein weisses amorphes Pulver oder oblonge und rhombische Blättchen; krystallisirt wird es auch erhalten, wenn die Dämpfe von Zinntetrachlorid und Wasser durch eine glühende Röhre geleitet werden. Das Zinndioxyd ist nur im elektrischen Ofen schmelzbar; es löst sich weder in Säuren noch Alkalien. Mit Natrium- und Kaliumhydroxyd geschmolzen bildet es in Wasser lösliche zinnsaure Salze.

Fügt man zu der wässrigen Lösung von Zinntetrachlorid Ammoniak, oder zu der Lösung von zinnsaurem Kalium (SnO_3K_2) Salzsäure, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Zinnsäure aus, der sich in concentrirter Salpetersäure und Salzsäure und in den Alkalien leicht löst. Beim Aufbewahren unter Wasser oder im Vacuum wird der Niederschlag in Säuren und Natriumhydratlösung unlöslich. Beide Modificationen scheinen dieselbe Zu-

sammensetzung SnO_3H_2 zu besitzen; die Ursache ihrer Isomerie ist noch nicht aufgeklärt. Die unlösliche Modification wird gewöhnlich Metazinnsäure genannt. Man erhält sie auch als ein weisses Pulver beim Erwärmen von Zinn mit etwas verdünnter Salpetersäure. Fügt man zu der unlöslichen Metazinnsäure Natronlauge, so wird sie in metazinnsaures Natrium verwandelt, das in Natronlauge unlöslich ist, in reinem Wasser aber sich leicht löst.

Die Salze des Zinndioxyds mit Säuren, wie das Stannisulfat, sind wenig beständig und werden schon beim Waschen mit heissem Wasser zersetzt. Beständiger sind die Metallsalze der Zinnsäure. Das wichtigste darunter ist das Natriumstannat $\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, das unter dem Namen Präparirsalz in der Kattundruckerei Anwendung findet. Man stellt es im Grossen durch Schmelzen von Zinnstein mit Natron dar. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt es in grossen, durchsichtigen, hexagonalen Prismen, die 3 Moleküle Wasser enthalten.

Zinnsulfid SnS_2 , Zweifach-Schwefelzinn, wird aus sauren Lösungen der Zinnoxysalze (SnCl_4) durch Schwefelwasserstoff als ein amorphes gelbes Pulver gefällt. Erhitzt man ein Gemenge von Zinnfeile, Schwefel und Salmiak, so erhält man es in Gestalt einer glänzenden krystallinischen Masse, die aus goldgelben Schuppen besteht; es wird in dieser Form als Musivgold zum Bronziren angewandt. Das gefällte Zinnsulfid wird durch concentrirte Salzsäure zu Zinnchlorid gelöst; Salpetersäure verwandelt es in Metazinnsäure. In den Sulfiden und Hydrosulfiden der Alkalien löst sich das Zinnsulfid zu Sulfostannaten (vergl. S. 251). Das Natriumsulfostannat $\text{SnS}_3\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in farblosen Octaëdern. Durch Säuren werden die Sulfostannate unter Abscheidung von Zinnsulfid und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. In wässrigem Ammoniak löst sich frisch gefälltes Zinnsulfid ziemlich leicht zu einer rothen Flüssigkeit, die an der Luft nach einiger Zeit farblos wird. Säuren scheiden daraus ein weisses, in wässrigem Ammoniumcarbonat lösliches Zinnoxysulfid $\text{SnS}_2 + \text{SnSO}$ ab.

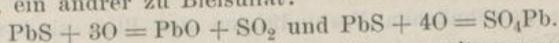
3. Blei.

$\text{Pb} = 206,4.$

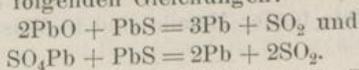
Das Blei findet sich in der Natur hauptsächlich als Bleiglanz PbS . Von den anderen Bleierzen erwähnen wir das Weissbleierz (Cerussit) (CO_3Pb) , das Rothbleierz (CrO_3Pb) und das

Gelbbleierz (MoO_4Pb); ferner den Pyromorphit $\text{PbCl}_2 + 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$; den Anglesit PbSO_4 ; den Bournonit $\text{PbS, Sb}_2\text{S}_3$.

Zur Gewinnung des Bleis dient fast ausschliesslich der Bleiglanz; der Abscheidungsprocess ist sehr einfach. Der Bleiglanz wird zuerst an der Luft geröstet und dann bei Luftabschluss stark geglüht. Beim Rösten oxydirt sich ein Theil des Schwefelbleis zu Bleioxyd, ein anderer zu Bleisulfat:



Beim Glühen reagiren diese beiden Körper mit unverändertem Schwefelblei nach folgenden Gleichungen:



[Vergl. Zeitschr. f. anorg. Chem. 7 (1894), 112.] Der Bleiglanz wird auch mit Eisen zusammengeschmolzen; $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Pb}$. Das Schwefeleisen, das noch immer Schwefelblei enthält, findet zur Gewinnung von schwefliger Säure für den Bleikammerprocess Verwendung. Das so dargestellte sog. „Werkblei“ ist noch durch fast alle Metalle, die sich in den Erzen vorfinden, verunreinigt; durch umständliche hüttenmännische Arbeit wird es davon befreit. Das reine metallische Blei zeigt eine bläulich-weiße Farbe, ist sehr weich und ziemlich dehnbar. Auf frischer Schnittfläche besitzt es hellen Glanz, beim Liegen an der Luft aber wird es durch Oxydation matt. Sein specif. Gewicht beträgt 11,37. Es schmilzt bei 330° und destillirt in der Weissglut (gegen 1700°). An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Bleioxyd.

In Berührung mit reinem Wasser und Luft oxydirt sich das Blei zu Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$, das in Wasser etwas löslich ist. Wenn aber das Wasser Kohlensäure und Mineralsalze enthält — wenn auch nur in geringer Menge, wie die natürlichen Wässer, — so löst sich das Blei nicht auf, sondern bedeckt sich mit einer unlöslichen Schicht von Bleicarbonat und Bleisulfat; bei Gegenwart von viel Kohlensäure ist das Carbonat in Wasser etwas löslich. Dies Verhalten ist für die Praxis sehr wichtig, da zu Wasserleitungen häufig Bleiröhren angewandt werden.

Schwefelsäure und Salzsäure wirken, wegen der Unlöslichkeit des Sulfates und Chlorides, nur wenig auf dichtes Blei ein; dagegen wird pulverförmiges Blei von Salzsäure wie auch von verdünnter Schwefelsäure in Bleichlorid resp. Bleisulfat verwandelt (vgl. S. 304). Durch verdünnte Salpetersäure wird Blei leicht zu Bleinitrat gelöst. Zink und Eisen fallen aus den Lösungen der Salze metallisches Blei; taucht man in eine verdünnte Lösung von essigsaurem Blei ein Zinkblech, so hängt sich das ausgeschiedene

Blei daran als verästelte Masse an, die aus glänzenden Krystallblättchen besteht (Bleibaum).

Legirungen. Die Legirung gleicher Theile Blei und Zinn schmilzt bei 186° und wird zum Löthen angewandt (Schnellloth). Die Legirung von 4—5 Theilen Blei und 1 Theil Antimon ist sehr hart und dient zur Verfertigung typographischer Lettern (Hartblei oder Letternmetall).

Die gewöhnlichen Verbindungen des Bleis sind nach der Form PbX_2 zusammengesetzt und werden Oxydverbindungen genannt (vgl. S. 429). Viele Salze des Bleis sind mit Baryumsalzen isomorph; die Sulfate beider Metalle sind in Wasser unlöslich.

Die Bildungswärme einiger Bleiverbindungen beträgt:

$(Pb, Cl_2) = 82,7$	$(Pb, Br_2) = 64,4$	$(Pb, J_2) = 39,6$
$(Pb, O) = 50,3$	$(Pb, O_2) = 62,4$	$(Pb, S) = 20,4$
$(Pb, S, O_4) = 216,2$	$(Pb, N_2, O_6) = 105,0$	

Die Bildungswärme einiger entsprechender Zinnverbindungen ist:

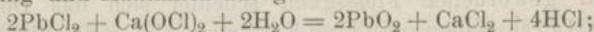
$(Sn, Cl_2) = 80,8$	$(Sn, Cl_4) = 127$
$(Sn, O) = 68$	$(Sn, O_2) = 136$

Diesen Zahlen entspricht, dass aus den bleisauren Salzen Blei durch Zinn ausgeschieden wird, während sonst meist Zinn aus seinen Salzen durch Blei gefällt wird.

Bleioxyd PbO entsteht beim Erhitzen von Blei an der Luft. Nach dem Schmelzen erstarrt es zu einer röthlichgelben Masse, die in rhombische Schuppen zerfällt (Bleiglätte, Lithargyrum). Durch vorsichtiges Rösten des Bleis oder durch Erhitzen des Hydroxydes oder des Nitrates erhält man es als ein gelbes, amorphes Pulver, das Massicot genannt wird. Das Bleioxyd besitzt einen stark basischen Charakter; es absorbirt an der Luft Kohlendioxyd und ertheilt Wasser, worin es sich zu Bleihydroxyd löst, eine alkalische Reaction. Aehnlich anderen starken Basen, verseift es Fette (Bleipflaster). In heisser Kalilauge löst es sich auf; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich je nach den Bedingungen in gelben rhombischen oder rothen tetragonalen Krystallen ab [Geuther, Ann. Chem. 219 (1883), 56].

Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ wird durch Alkalien aus den Lösungen der Bleisalze als weisser voluminöser Niederschlag gefällt. Es ertheilt Wasser eine alkalische Reaction, indem es sich etwas auflöst, und absorbirt Kohlendioxyd unter Bildung von Bleicarbonat. Beim Erhitzen auf 130° zersetzt es sich in Bleioxyd und Wasser. In Kali- oder Natronlauge löst es sich leicht auf.

Erhitzt man Blei oder amorphes Bleioxyd längere Zeit an der Luft auf 300–400°, so absorbiert es Sauerstoff und verwandelt sich in ein lebhaft rothes Pulver, das Mennige genannt wird. Seine Zusammensetzung entspricht meist der Formel Pb_3O_4 , doch finden sich im Handel sehr häufig Sorten, denen die Formel Pb_4O_5 zukommt. Man betrachtet es gewöhnlich als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd: $Pb_3O_4 = 2PbO + PbO_2$ (s. unten). Behandelt man die Mennige mit verdünnter Salpetersäure, so findet sich in der Lösung Bleinitrat $(NO_3)_2Pb$, während ein dunkelbraunes amorphes Pulver — **Bleisuperoxyd** PbO_2 hinterbleibt. Leichter, als aus der Mennige, gewinnt man Bleisuperoxyd, indem man zu einer heissen conc. Lösung von Bleichlorid (in Chlorcalciumlösung) Chlorkalklösung und Kalkmilch zufügt:



oder in ein Gemenge von Bleichlorid (2 Mol.) und Kalkhydrat (3 Mol.) mit Wasser Chlor einleitet.

In kalter conc. Salzsäure löst sich Bleisuperoxyd zu einer rothgelben Flüssigkeit auf, die Bleitetrachlorid $PbCl_4$ enthält.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird Bleisuperoxyd, unter Entwicklung von Sauerstoff, in Bleisulfat $PbSO_4$ verwandelt.

Leitet man über Bleisuperoxyd trockenes Schwefeldioxyd, so bildet sich unter Erglühen Bleisulfat: $PbO_2 + SO_2 = SO_4Pb$. Beim Glühen zerfällt Bleisuperoxyd in Bleioxyd und Sauerstoff.

Wie schon S. 429 erwähnt worden ist, besitzt das Bleisuperoxyd ähnlich dem Zindioxyd die Eigenschaften einer Säure. Erwärmt man es mit concentrirter Kalilauge, so wird es gelöst und beim Erkalten scheiden sich Krystalle von bleisaurem Kalium (Kaliumplumbat) $PbO_3K_2 + 3H_2O$ aus, das dem Kaliumstannat $SnO_3K_2 + 3H_2O$ ähnlich ist. Fügt man zu der Lösung dieses Salzes eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ($Pb_3O_4 + H_2O$) aus, der bei schwachem Erwärmen Wasser verliert und sich in rothe Mennige verwandelt. Man muss daher die Mennige (Pb_3O_4) als Bleisalz einer normalen Bleisäure $Pb(OH)_4$ betrachten, die der Zinnsäure $Sn(OH)_4$ und der Ortho-Kieselsäure $Si(OH)_4$ entspricht: $Pb_3O_4 = PbO_4Pb_2$. Das Calciumsalz dieser Säure, Calciumorthoplumbat PbO_4Ca_2 , entsteht beim Glühen von Bleisuperoxyd mit Kalk oder Calciumcarbonat, ebenso beim Glühen von Bleioxyd und Kalk unter Luftzutritt, d. i. Sauerstoffaufnahme. Es ist ein gelblichrother Körper. Durch Erhitzen in Kohlensäure zerfällt er in Bleioxyd, Calciumcarbonat und Sauerstoff: $PbO_4Ca_2 + 2CO_2 = PbO + 2CaCO_3 + O_2$. Das Gemenge von Bleioxyd und Kreide wird durch Erhitzen im Luftstrom wieder zu Calciumplumbat (Darstellung von Sauerstoff nach Kassner).

Bleisuperoxyd und auch die anderen Oxyde des Bleis spielen eine sehr wichtige Rolle bei der Aufspeicherung der Electricität in den Accumulatoren. Beim Laden wird an den negativen Platten Bleioxyd in Blei und Sauerstoff zerlegt; an den positiven geht Bleioxyd durch Sauer-

stoffaufnahme in Superoxyd über; beim Entladen kehren sich diese Vorgänge wieder um.

Eine andere Oxydverbindung Pb_2O_3 , die durch Versetzen der Lösung von Bleioxyd in Kalilauge mit unterchlorigem Natrium als rüthlichgelbes Pulver gefällt wird, ist wahrscheinlich als Bleisalz der Metableisäure PbO_3H_2 zu betrachten: $Pb_2O_3 = PbO_3Pb$. Salpetersäure zersetzt es zu Bleinitrat und Bleihyperoxyd. In kalter Salzsäure löst es sich ohne Chlorentwicklung; erst beim Erwärmen der Lösung entweicht Chlor.

Bleitetrachlorid $PbCl_4$ ist neuerdings von H. Friedrich dargestellt worden [Monatsh. f. Chem. 14 (1893), 505]. Es entsteht durch Eintragen von Bleisuperoxyd in kalte conc. Salzsäure, oder durch Einleiten von Chlor in starke Salzsäure, worin Bleichlorid gelöst und aufgeschlämmt ist. Auf Zusatz von Chlorammoniumlösung zu der klar gewordenen Flüssigkeit scheidet sich das Doppelsalz $PbCl_4 \cdot 2NH_4Cl$ in gelben regulären Krystallen ab. Beim Eintragen in eiskalte conc. Schwefelsäure zersetzt es sich zu Ammoniumsulfat, Chlorwasserstoff und Bleitetrachlorid, das sich unter der Schwefelsäure als gelbes Oel ansammelt.

Bleitetrachlorid erstarrt unter -15° krystallinisch. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich nach und nach zu Bleichlorid und Chlor; bei ungefähr 105° tritt die Zersetzung explosionsartig ein. Specif. Gew. bei 0° : 3,18. An feuchter Luft raucht es. In Wasser löst es sich auf; concentrirte Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Chlor und Abscheidung von Bleichlorid; aus verdünnten Lösungen scheidet sich Bleisuperoxyd ab. Ebenso wirkt Natron- und Kalilauge. Im Bleitetrachlorid tritt die Aehnlichkeit von Zinn und Blei auffällig zu Tage.

Bleichlorid $PbCl_2$ scheidet sich als weisser Niederschlag aus, wenn man zu der Lösung eines Bleisalzes Salzsäure hinzufügt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich; aus siedendem Wasser, wovon es zur Lösung 30 Theile bedarf, krystallisirt es in weissen glänzenden Nadeln. Es schmilzt gegen 500° und erstarrt zu einer hornähnlichen Masse. In der Weissglühhitze ist es flüchtig; die Dampfdichte entspricht der Formel $PbCl_2$.

Bleijodid PbJ_2 wird durch Jodkalium aus den Lösungen der Bleisalze als gelber Niederschlag gefällt, der in Wasser sehr schwer löslich ist; aus der heissen Lösung krystallisirt es in glänzenden, goldgelben Blättchen, die bei 383° schmelzen.

Bleitetraiodid PbJ_4 und Bleitetrabromid $PbBr_4$ sind in Form von Doppelsalzen mit den Salzen organischer Basen bekannt [Clas sen u. Zahorski].

Bleinitrat $(NO_3)_2Pb$, durch Auflösen von Blei in verdünnter Salpetersäure zu erhalten, krystallisirt in regulären Octaëdern (iso-

morph mit Baryumnitrat) und löst sich in 8 Th. Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es und zersetzt sich in Bleioxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff. Mit Bleioxyd und Wasser gekocht bildet es das basische Nitrat $Pb\begin{matrix} NO_3 \\ OH \end{matrix}$, das sich in weissen Nadeln abscheidet.

Bleisulfat SO_4Pb findet sich in der Natur als Bleivitriol (Anglesit) in rhombischen Krystallen, die mit Baryumsulfat isomorph sind. Es wird durch Schwefelsäure aus den Lösungen der Bleisalze als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt. In Wasser löst es sich nur sehr schwer, etwas leichter in concentrirter Schwefelsäure, sehr leicht in conc. Natronlauge (Unterschied von Baryumsulfat). Mit Kohle geglüht, zersetzt es sich nach der Gleichung:



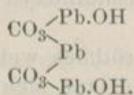
Bleicarbonat CO_3Pb findet sich in der Natur als Weissbleierz (Cerussit). Es wird als weisser Niederschlag gefällt, wenn man zu Bleinitrat Ammoniumcarbonat hinzufügt. Kalium- und Natriumcarbonat fällen basische Carbonate, deren Zusammensetzung mit der Temperatur und der Concentration der Lösung wechselt. Ein ähnliches basisches Salz, dessen Zusammensetzung meistens der Formel $2CO_3Pb.Pb(OH)_2$ *) entspricht, wird im Grossen durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf essigsaures Blei dargestellt; es führt in der Praxis den Namen Bleiweiss (*Cerussa*).

Die Darstellung von Bleiweiss wurde früher nach dem sogenannten holländischen Verfahren ausgeführt. Aufgerollte Bleiplatten wurden in thönernen Töpfen mit Essigsäure befeuchtet, und die Töpfe, mit Dünger bedeckt, längere Zeit stehen gelassen. Hierbei bildete sich durch Einwirkung von Essigsäure und Luft auf Blei basisch-essigsaures Blei, welches durch die aus dem faulenden Dünger entwickelte Kohlensäure in basisches Bleicarbonat übergeführt wurde. Gegenwärtig gewinnt man das Bleiweiss zweckmässiger, indem man durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure zuerst basisches Bleiacetat darstellt und dieses dann durch Kohlendioxyd zersetzt.

Das Bleiweiss dient zur Darstellung weisser Oelfarbe. Da es aber giftig ist, ferner an der Luft durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (unter Bildung von Schwefelblei) sich schwärzt, so wird es jetzt immer mehr durch das Zinkweiss und durch *Permanente Weiss* (SO_4Ba) verdrängt.

Bleisulfid PbS , Schwefelblei, kommt als Bleiglanz in metallglänzenden Würfeln oder Octaëdern krystallisirt vor. Als amorphes

*) Sein chemischer Bau kann durch folgende Formel angedeutet werden:



schwarzes Pulver wird es aus Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff gefällt. In verdünnten Säuren ist es unlöslich.

Aus stark salzsauren Bleilösungen wird durch Schwefelwasserstoff oft das rothe Chlorosulfid $PbS.PbCl_2$ abgeschieden.

Die Verbindungen des Bleis sind sehr giftig. Die löslichen Salze haben einen süßlichen zusammenziehenden Geschmack. Sie werden durch folgende Reactionen leicht erkannt: Schwefelsäure fällt aus den Lösungen weisses Bleisulfat, das sich in Natronlauge löst; Schwefelwasserstoff erzeugt in dieser Lösung einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Jodkalium fällt aus Bleisalzlösungen gelbes Jodblei.

Wismuth.

Bi = 208,4.

Das Wismuth bildet mit Antimon, Arsen, Phosphor und Stickstoff eine natürliche Gruppe und giebt, wie jene, Verbindungen der Formen BiX_3 und BiX_5 . Wir sahen, dass mit Erhöhung des Atomgewichts der Metalloïd-Charakter der niederen Glieder in den eines Metalls übergeht (vgl. S. 164); die Säurenatur der Oxyde geht in die einer Base über. Das Antimonoxyd Sb_2O_3 ist eine Base, während die höhere Oxydationsstufe Sb_2O_5 ein Säureanhydrid darstellt (S. 251). Im Wismuth kommt der metallische Charakter vollends zur Geltung. Dies äussert sich wesentlich in seiner Unfähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden. Das Wismuthtrioxyd Bi_2O_3 ist eine Base und auch das Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 verhält sich nur wie eine sehr schwache Säure und bildet mit den Alkalien nur unbeständige Verbindungen: es verhält sich vielmehr wie ein Metallsuperoxyd und zeigt in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Bleisuperoxyd.

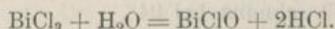
Das Wismuth (Bismutum) findet sich in der Natur hauptsächlich im gediegenen Zustande (Sachsen), ferner in Verbindung mit Schwefel als Wismuthglanz Bi_2S_3 ; auch als Wismuthocker Bi_2O_3 und in vielen Kobalt-, Nickel-, Blei- und Silbererzen. Zu seiner Abscheidung wird das Schwefelerz an der Luft geröstet und das dadurch gebildete Wismuthoxyd mittelst Kohle und Eisen reducirt.

Das Wismuth ist ein röthlich weisses Metall vom specif. Gew. 9,9. Es ist sehr brüchig und lässt sich leicht pulvern. Krystallisirt

in Rhomboëdern, die der Würfelform nahestehen. Es schmilzt bei 267° und destillirt in der Weissglut (gegen 1300°). Bei mittlerer Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; erhitzt, verbrennt es zu Wismuthoxyd Bi_2O_3 . In Salzsäure ist das Wismuth nicht löslich; durch kochende Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Wismuthsulfat gelöst. Salpetersäure löst es leicht in der Kälte.

Die Lösungen der Wismuthsalze werden, ähnlich denen der Antimonsalze, durch viel Wasser zersetzt; es werden unlösliche basische Salze gefällt, die in Weinsäure nicht löslich sind.

Wismuthchlorür BiCl_3 entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erwärmtes Wismuth und beim Auflösen von Wismuth in Königswasser. Es bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 220° schmilzt und gegen 447° siedet. An der Luft zerfliesst es. Seine Lösung in Salzsäure wird durch Wasser getrübt, wobei sich ein weisser krystallinischer Niederschlag von **Wismuthoxychlorid** BiOCl ausscheidet:



In der leichten Zersetzbarkeit des Wismuthchlorürs durch Wasser äussert sich noch die metalloïde Natur des Wismuths.

Wismuthbromür BiBr_3 ist orange gelb, **Wismuthjodür** BiJ_3 schwarz oder dunkelbraun; sie verhalten sich dem Chlorür ähnlich. Alle drei gehen mit Halogenverbindungen der Metalle zahlreiche Doppelsalze ein.

Halogenverbindungen des fünfwerthigen Wismuths BiX_5 sind nicht bekannt.

Wismuthoxyd Bi_2O_3 , durch Verbrennen von Wismuth oder durch Erhitzen des Nitrates erhalten, bildet ein gelbes Pulver, das in Wasser und in den Alkalien unlöslich ist.

Das normale **Wismuthhydroxyd** $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ist im freien Zustande nicht bekannt. Fügt man zu der Lösung eines Wismuthsalzes Kalilauge, so scheidet sich das Metahydrat BiO.OH als weisser, amorpher Niederschlag aus.

Leitet man durch concentrirte Kalilauge, worin Wismuthoxyd vertheilt ist, Chlor, so entsteht eine rothe Substanz, die sog. **Wismuthsäure** (BiO_3H oder $\text{Bi}_2\text{O}_6\text{H}_2$). Bei schwachem Erwärmen geht sie in **Wismuthpentoxyd** Bi_2O_5 über, das beim Glühen in Wismuthoxyd Bi_2O_3 und Sauerstoff zerfällt; durch Salzsäure wird es, ähnlich den Hyperoxyden, unter Entwicklung von Chlor zu Wismuthchlorür BiCl_3 gelöst.

Wismuthnitrat $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$, durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure erhalten, krystallisirt mit $5\text{H}_2\text{O}$ in grossen durchsichtigen

Tafeln. In wenig Wasser löst es sich unverändert; durch viel Wasser trübt sich die Lösung, indem ein weisser, käsiger Niederschlag gefällt wird, der aus den basischen Salzen $\text{Bi} \begin{pmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{NO}_3 \\ \text{OH} \end{pmatrix}$ und $\text{Bi} \begin{pmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{pmatrix}$

besteht. Der Niederschlag findet in der Medizin als *Bismutum subnitricum* Anwendung. Er ist häufig Tellur-haltig.

Wismuthsulfat $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}_2$, durch Auflösen von Wismuth in Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in feinen Nadeln. **Schwefelwismuth** Bi_2S_3 , natürlich als Wismuthglanz vorkommend, wird aus den Lösungen der Wismuthsalze durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag gefällt. Abweichend von dem Schwefelantimon und Schwefelarsen, vermag es keine Sulfosalze zu bilden.

Die Legirungen des Wismuths sind meistens leicht schmelzbar. Eine Legirung von 4 Theilen Wismuth, 1 Theil Cadmium, 1 Theil Zinn und 2 Theilen Blei (Wood'sches Metall) schmilzt schon bei 65° . Die Legirung von 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn (Rose's Metall) schmilzt bei 94° .

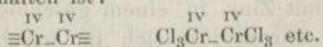
Gruppe des Chroms.

Wir sahen, dass an die metalloïden Elemente Kohlenstoff, Silicium und Zinn eine Gruppe mehr metallischer, analoger Elemente: Titan, Zirconium und Thorium sich anschliesst (S. 271); ferner dass der metalloïden Gruppe des Phosphors eine analoge Gruppe mehr metallischer Elemente: das Vanadin, Niob und Tantal, entspricht (S. 254). In einer ganz ähnlichen Beziehung stehen zu den Elementen der Schwefelgruppe die metallischen Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und etwas entfernter das Uran (vgl. das periodische System, S. 278). Die Aehnlichkeit dieser Elemente mit dem Schwefel und seinen Analogon äussert sich deutlich in ihren höchsten Sauerstoffverbindungen (vgl. auch Mangan). Wie die Elemente der Schwefelgruppe in ihren höchsten Sauerstoffverbindungen sechswerthig sind (SO_3 , SeO_3), ebenso bilden Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran Säureanhydride: CrO_3 , MoO_3 , WO_3 und UO_3 . Viele diesen Anhydriden entsprechende Salze sind den Salzen der Schwefelsäure sehr ähnlich und mit ihnen isomorph. So krystallisirt das Natriumsalz der Chromsäure, ähnlich dem Glaubersalz ($\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$), mit 10 Mol. Wasser; die Kaliumsalze beider Säuren bilden isomorphe Gemenge; ihre Magnesiumsalze, wie auch das der Wolframsäure, haben entsprechende Zusammensetzung: $\text{SO}_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CrO}_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$. Den Säureanhydriden entsprechen die Chlorver-

bindungen SO_2Cl_2 , CrO_2Cl_2 , MoO_2Cl_2 , MoOCl_4 , WOCl_4 und WCl_6 , die ihrem Verhalten nach einander ganz ähnlich sind.

Ausser diesen höchsten Oxyden bilden die Elemente der Schwefelgruppe noch die weniger sauren Oxyde SO_2 , SeO_2 und TeO_2 , von denen TeO_2 sich schon den Basen nähert. Die ihnen entsprechenden Verbindungen der Chromgruppe: CrO_2 , MoO_2 , WO_2 , worin diese Elemente vierwerthig erscheinen, besitzen einen unbestimmten, weder sauren noch basischen Charakter. Das wichtigste basische Oxyd des Chroms ist das Sesquioxid Cr_2O_3 , das mit Säuren leicht Salze bildet, die den Salzen der Sesquioxyde des Eisens (Fe_2O_3), Mangans (Mn_2O_3) und Aluminiums (Al_2O_3) sehr ähnlich sind (v. S. 388).

Da die Formel des Eisenchlorides aus der Dampfdichte früher gleich Fe_2Cl_6 gefunden war, so nahm man gewöhnlich an, dass in den Sesquioxidverbindungen Chrom, Mangan und Eisen vierwerthig sind und dass in ihnen eine, durch Vereinigung von 2 Metallatomen gebildete, sechswerthige Gruppe enthalten ist:



Indessen können diese Verbindungen, ebenso wie die des Aluminiums, aus einer Dreiwertigkeit der Metallatome abgeleitet und an Stelle der verdoppelten Formeln die einfachen Formeln (CrX_3 , FeX_3) angenommen werden (vgl. S. 400 u. 408). Dies wird durch erneute Bestimmungen der Dampfdichten des Aluminium-, und Chromchlorides bestätigt, die entsprechend den Formeln AlCl_3 und CrCl_3 gefunden worden sind (s. S. 447 und bei Eisenchlorid S. 478).

Schliesslich giebt es vom Chrom noch Verbindungen der Form CrX_2 , worin es zweiwerthig auftritt. Diese sog. Oxydulverbindungen des Chroms sind den Verbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe, namentlich den Eisenoxydulsalzen (FeX_2) sehr ähnlich (s. S. 388). Sie sind sehr unbeständig und gehen leicht durch Oxydation an der Luft in Chromoxydverbindungen über.

Beim Molybdän und Wolfram sind die den niedrigeren Oxydationsstufen entsprechenden Sauerstoffsalze nicht bekannt; die beiden Metalle treten in den meisten ihrer Verbindungen sechswerthig auf. Das Uran besitzt unter den Elementen der Chromgruppe das höchste Atomgewicht und zeigt demzufolge einige Abweichungen von seinen Analogen.

I. Chrom.

Cr = 52,0*).

Das Chrom findet sich in der Natur vorzüglich als Chrom-eisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, die in Nordamerika, Schweden, Ungarn und besonders am Ural in grösseren Massen vorkommt. Seltener ist das aus chromsaurem Blei CrO_4Pb bestehende sog. Rothbleierz. Der Chrom-eisenstein dient als ausschliessliches Material zur Darstellung aller anderen Chromverbindungen, indem er zuerst durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali in chromsaures Alkali übergeführt wird (siehe diese).

Das metallische Chrom kann aus Chromoxyd durch sehr starkes Glühen mit Kohle abgeschieden werden. Leichter erhält man es, wenn man ein Gemenge von Chromchlorid und Chlorkalium oder Chlornatrium mit Zink in einem geschlossenen Tiegel glüht. Das ausgeschiedene Chrom löst sich im geschmolzenen Zink auf und hinterbleibt beim Auflösen desselben in Salpetersäure als ein graues, metallglänzendes, krystallinisches Pulver vom specif. Gewicht 6,8. [Wöhler'sches Verfahren; vgl. Jaeger und Krüss, Berl. Ber. (1889) 22, 2053]. Durch Elektrolyse von angesäuerter Chromalaunlösung lässt sich dichtes, schön bläulichweisses Chrom erhalten. Es ist sehr hart (schneidet Glas) und äusserst schwer schmelzbar. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich langsam zu Chromoxyd; in Sauerstoff geglüht, verbrennt es mit hellem Licht. In Salzsäure und warmer verdünnter Schwefelsäure löst es sich leicht auf, unter Entwicklung von Wasserstoff; durch Salpetersäure wird es nicht verändert.

Das Chrom bildet drei Reihen von Verbindungen: die Oxydul-(Chromo-)Verbindungen CrX_2 , die Oxyd-(Chromi-)Verbindungen Cr_2X_6 und die Verbindungen der Chromsäure, welche Chromate genannt werden (s. oben). Alle Chromverbindungen sind lebhaft gefärbt, daher auch der Name Chrom (von *χρῶμα*, Farbe).

Oxydulverbindungen des Chroms.

Die Oxydulverbindungen sind sehr unbeständig und gehen durch Oxydation leicht in Oxydverbindungen über. Sie entstehen ähnlich wie

*) Das Atomgewicht des Chroms wurde von Meineke sichergestellt; vgl. Ann. Chem. (1891) 261, 339.

Eisenoxydulverbindungen, durch Reduction der Oxydverbindungen. Wir erwähnen folgende:

Chromchlorür CrCl_2 oder Cr_2Cl_4 durch Erhitzen von Chromchlorid Cr_2Cl_6 im Wasserstoffstrom erhalten, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das unzersetzt flüchtig ist; seine Dampfdichte entspricht bei $1300-1600^\circ$ einem Gemenge von Molekülen CrCl_2 und Cr_2Cl_4 . Das Chromchlorür löst sich in Wasser mit blauer Farbe; die Lösung, die auch durch Reduction von Chromchloridlösung mit Zink und Salzsäure erhalten werden kann, absorbiert begierig Sauerstoff aus der Luft und färbt sich grün [vergl. v. d. Pfordten, Ann. Chem. **228** (1885) 113]. Alkalien fällen aus der Lösung gelbes **Chromhydroxyd** $\text{Cr}(\text{OH})_2$ (Chromoxydulhydrat), das sich leicht oxydirt; beim Erhitzen geht es unter Entwicklung von Wasserstoff und Wasser in Chromoxyd über: $2\text{Cr}(\text{OH})_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Oxydverbindungen des Chroms.

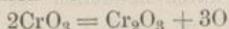
Chromchlorid Cr_2Cl_6 oder CrCl_3 wird, ähnlich wie Aluminiumchlorid, durch Glühen von Chromoxyd mit Kohle im Chlorstrom erhalten. Es sublimirt bei der Rothglut im Chlorstrom in glänzenden, violetten Krystallblättchen, die, an der Luft erhitzt, sich in Chromoxyd verwandeln. Seine Dampfdichte entspricht bei 1200 bis 1300° der Formel CrCl_3 ; unter 1000° erfolgt die Verdampfung nur sehr langsam.

Das reine Chromchlorid löst sich in Wasser nur nach sehr andauerndem Kochen auf; enthält es aber Spuren von Chromchlorür CrCl_2 beigemischt, so löst es sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der grünen Lösung scheiden sich beim Verdunsten grüne Krystalle von $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ aus, die an der Luft zerfliessen. Die nämlichen Krystalle erhält man aus der Lösung von Chromhydroxyd $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ in Salzsäure. Beim Austrocknen der Krystalle bilden sich Oxychloride $\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ und $\text{Cr}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_4$, und zuletzt $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$.

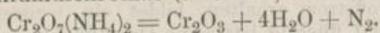
Chromhydroxyd $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ oder $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Chromoxydhydrat, wird aus den Lösungen der Chromoxydsalze durch Ammoniak als voluminöser, blaugrauer Niederschlag gefällt. Die durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge entstehenden grünlichen Niederschläge enthalten Alkali, das ihnen auch nicht durch kochendes Wasser entzogen werden kann. Sie lösen sich leicht in überschüssiger Kali- oder Natronlauge (sehr wenig nur in Ammoniak) zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit, woraus sie sich beim Kochen wieder abscheiden. Beim Glühen geht das Chromhydroxyd in Chromoxyd über; beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200° entsteht zuerst das Hydroxyd CrO.OH , ein graublaues, in verdünnter Salzsäure unlösliches Pulver.

Chromoxyd Cr_2O_3 bildet ein grünes amorphes Pulver. Es

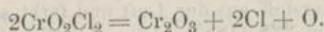
entsteht auch beim Glühen von Chromtrioxyd:



oder von Ammoniumdichromat (s. S. 452):



In schwarzen hexagonalen Krystallen wird es erhalten, wenn man die Dämpfe von Chromylchlorid (S. 453) durch eine glühende Röhre leitet:



Das geglühte Chromoxyd ist in Säuren unlöslich. Mit Silicaten geschmolzen, färbt es diese smaragdgrün; es dient daher zum Färben von Glas und Porzellan.

Ein besonders schön grün gefärbtes Chromhydroxyd, das unter dem Namen Guignet's Grün als Farbe Anwendung findet, erhält man durch Glühen eines Gemenges von Kaliumdichromat (1 Theil) mit Borsäure (3 Theile); beim Ausziehen der Masse mit Wasser, wobei borsaures Kalium gelöst wird, hinterbleibt es als grünes Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

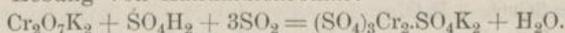
Das Chromoxyd ist vorwiegend ein basisches Oxyd, das mit Säuren leicht Salze bildet; indessen ist es gleich allen Sesquioxiden (v. S. 388) nur eine schwache Base, so dass es mit schwachen Säuren keine Salze giebt (s. S. 445). Dem entsprechend besitzt es zugleich den Charakter einer schwachen Säure und vermag mit Metallen Salze zu bilden, die sich meist von dem Hydroxyde $\text{CrO} \cdot \text{OH}$ ableiten und den Aluminaten (s. S. 414) entsprechen. Solche Salze, wie $(\text{CrO} \cdot \text{O})_2\text{Mg}$ und $(\text{CrO} \cdot \text{O})_2\text{Zn}$ können durch Schmelzen von Chromoxyd mit Metalloxyden und Bortrioxyd (als Flussmittel) in regulären Octaedern krystallisirt erhalten werden. Ein solches Salz ist auch der Chromeisenstein $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} = (\text{CrO} \cdot \text{O})_2\text{Fe}$.

Chromisulfat $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$, schwefelsaures Chromoxyd, wird durch Auflösen von Chromhydroxyd in conc. Schwefelsäure erhalten. Die anfangs grüne Lösung wird bei längerem Stehen violett und scheidet eine violette Krystallmasse ab, die durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden kann; aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt dieses Salz in blauvioletten kleinen Octaedern, die 15 Mol. Wasser enthalten. Erhitzt man die wässrige Lösung des violetten Salzes, so wird sie grün, indem es in freie Säure und ein basisches Salz zerfällt, das beim Eindampfen der

Lösung als eine grüne amorphe, in Alkohol lösliche Masse sich abscheidet. Bei längerem Stehen geht die grüne Lösung wieder in die violette des neutralen Salzes über. Ganz ähnlich verhalten sich auch andere Chromoxydsalze, wie Chromnitrat und Chromalaun.

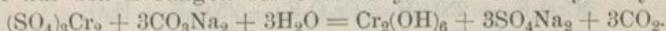
Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet das Chromisulfat Doppelsalze — die Chromalane (vgl. S. 416).

Kaliumchromalaun $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2\cdot\text{SO}_4\text{K}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in grossen, dunkelvioletten Octaëdern. Man erhält ihn am bequemsten durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat:

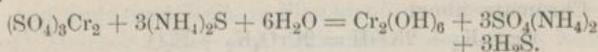


Die violette Lösung des Salzes wird bei 80° grün und giebt dann beim Verdampfen eine amorphe grüne Masse.

Da das Chromihydroxyd nur einen schwach basischen Charakter besitzt, so giebt es keine Salze mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff (vgl. Aluminium, S. 415). Die kohlen-sauren Salze und Sulfide der Alkalien fällen daher aus den Lösungen der Chromoxydsalze Chromhydroxyd:



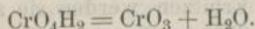
und:



Mit den Oxydulsalzen des Chroms dagegen giebt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Chromsulfür CrS.

Chromsäureverbindungen.

In der höchsten Oxydationsstufe CrO_3 besitzt das Chrom durchaus den Charakter eines Metalloids. Die Chromsäure CrO_4H_2 entspricht der Schwefelsäure SO_4H_2 ganz und gar, kann aber nicht im freien Zustande erhalten werden, da sie (ähnlich wie Kohlensäure) beim Ausscheiden aus ihren Salzen sogleich in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt:



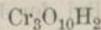
Viele Salze der Chromsäure sind mit den entsprechenden Sulfaten isomorph (S. 452). Ausser den normalen Salzen giebt es noch Polychromate, die sich von Polychromsäuren ableiten; die Polychromsäuren werden durch mehrere Moleküle der normalen Chromsäure unter Austritt von Wasser gebildet (vgl. Dischwefelsäure S. 218):



Chromsäure

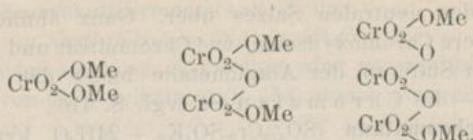


Dichromsäure



Trichromsäure.

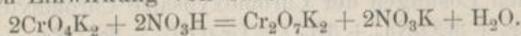
Die Constitution ihrer Salze kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



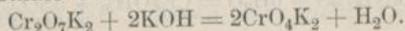
Die freien Polychromsäuren sind nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen ausgeschieden, sogleich in Anhydrid und Wasser zerfallen: $\text{Cr}_3\text{O}_{10}\text{H}_2 = 3\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Polychromate werden auch häufig, obgleich unrichtig, saure Salze genannt; wahre saure oder primäre Salze, in denen nur ein Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist (wie CrO_4KH), sind von der Chromsäure nicht bekannt.

Die Salze der normalen Chromsäure sind meistens gelb gefärbt, während die Polychromate roth sind. Diese entstehen aus jenen durch Einwirkung von Säuren:

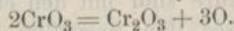


Umgekehrt gehen die Polychromate durch Einwirkung der Alkalien in normale Chromate über:



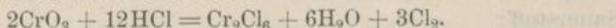
Man kann auch die Bildung der Polychromate in folgender Weise auffassen. Die aus den Chromaten durch stärkere Säuren ausgeschiedene Chromsäure zerfällt in Wasser und Anhydrid, das sich mit überschüssigem normalen Chromat vereinigt: $\text{CrO}_4\text{K}_2 + \text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Bei überschüssiger Säure wird freies Anhydrid ausgeschieden.

Chromtrioxyd CrO_3 , Chromsäureanhydrid (*acidum chromicum*), scheidet sich in langen, rothen, rhombischen Nadeln oder Prismen aus, wenn man zu der concentrirten Lösung von Kaliumdichromat Schwefelsäure zufügt. Die Krystalle zerfließen an der Luft nicht, wenn sie völlig schwefelsäurefrei sind; sie lösen sich in Wasser leicht. Beim Erhitzen werden sie schwarz, schmelzen und zersetzen sich gegen 250° in Chromoxyd und Sauerstoff:

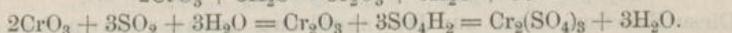
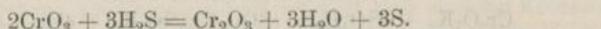


Das Chromtrioxyd wirkt stark oxydirend und zerstört organische Stoffe; seine Lösung kann daher nicht durch Papier filtrirt werden. Uebergiesst man die Krystalle mit starkem Alkohol, so findet eine Verpuffung statt; der Alkohol verbrennt und es hinterbleibt grünes Chromoxyd. Bei der Einwirkung von Säuren, z. B. Schwefelsäure, verhält sich das Trioxyd wie ein Hyperoxyd; unter Entweichen von

Sauerstoff bildet sich ein Chromoxydsalz. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird Chlor frei:

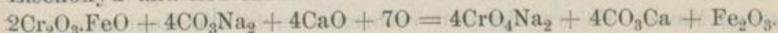


Reducirende Substanzen, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, führen die Chromsäureverbindungen in Chromoxydverbindungen über:



Kaliumchromat CrO_4K_2 , das gelbe chromsaure Kali des Handels, wird aus dem Kaliumdichromat durch Zufügen von Kalilauge erhalten. Es bildet gelbe, rhombische Krystalle, die mit Kaliumsulfat (SO_4K_2) isomorph sind; aus der Lösung beider Salze krystallisiren isomorphe Gemenge.

Die neutralen Alkalichromate entstehen stets, wenn irgend eine Chromverbindung mit Alkalicarbonat und einem Oxydationsmittel (Salpeter, chlorsaurem Kalium) zusammengeschmolzen wird. Der Zusatz des Oxydationsmittels ist unnöthig, wenn der Sauerstoff der Luft in hinreichender Menge auf die Schmelze einwirken kann. Hierauf beruht das in der Technik angewandte Verfahren zur Darstellung von Chromaten. Chromeisenstein wird unter Zusatz von Soda und Kalk in Flammenöfen verschiedener Bauart geröstet. Hierbei bildet sich neutrales chromsaures Natrium neben Eisenoxyd und kohlensaurem Calcium:

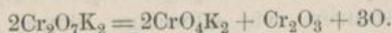


Der Schmelze wird durch Wasser das neutrale Chromat entzogen. Aus der Lösung scheidet sich nach dem Eindampfen und Versetzen mit Schwefelsäure noch in der Wärme wasserfreies schwefelsaures Natrium, und dann, nach weiterem Einengen, beim Erkalten **Natriumdichromat** $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ in rothen Krystallen ab: $2\text{CrO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Dieses Natriumsalz ist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung aller andern Chrompräparate [vergl. Häussermann, Jahrbuch f. Chem. (1891) I, 327].

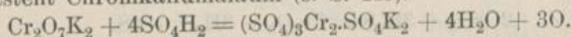
Kaliumdichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, gewöhnlich saures chromsaures Kali genannt, wird in grosser Menge fabrikmässig durch Umsetzen von Natriumdichromat mit Chlorkalium dargestellt: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl}$. Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser lassen sich Chlornatrium und Kaliumdichromat leicht von einander trennen (vgl. S. 333).

Das Kaliumdichromat, im Handel als rothes chromsaures Kali bezeichnet, krystallisirt in grossen, rothen, triklinischen Prismen, die in 10 Theilen Wasser mittlerer Temperatur löslich sind.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz unverändert; bei sehr hoher Temperatur zersetzt es sich in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff:



Erwärmt man das Salz mit Schwefelsäure, so entweicht Sauerstoff und entsteht Chromkaliumalaun (s. S. 449).



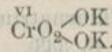
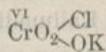
Diese Reaction dient zur Darstellung ganz reinen Sauerstoffs. Im Laboratorium wird die mit Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung des Dichromats häufig als Oxydationsmittel angewandt.

Natriumchromat $\text{CrO}_4\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, an der Luft zerfliessliche Krystalle, entspricht dem Glaubersalz $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. **Baryum- und Strontiumchromat** CrO_4Ba und CrO_4Sr sind in Wasser fast unlöslich (s. S. 362). Das **Calciumchromat** CrO_4Ca ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt ähnlich dem Gyps mit 2 Molekülen H_2O . Das leicht lösliche **Magnesiumchromat** $\text{CrO}_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$ entspricht dem Bittersalz $\text{SO}_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$.

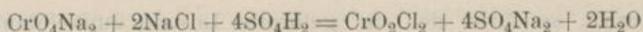
Die chromsauren Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich und werden durch doppelte Umsetzung erhalten.

Bleichromat CrO_4Pb wird durch Fällen löslicher Bleisalze mit Kaliumchromat als ein gelbes, amorphes Pulver erhalten. Es dient als gelbe Farbe — Chromgelb. Beim Erhitzen schmilzt es unzersetzt und erstarrt zu einer braunen, strahlig krystallinischen Masse. Es oxydirt und verbrennt leicht alle Kohlenstoffverbindungen und wird daher zur organischen Elementaranalyse angewandt. In der Natur kommt das Bleichromat als Rothbleierz vor.

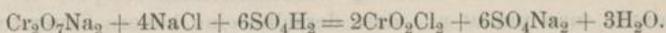
Chloride der Chromsäure. Die Chromsäure bildet ähnliche Chloride wie die Schwefelsäure (S. 220). Dem Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 entspricht das Chromylchlorid CrO_2Cl_2 ; dem ersten Chloride der Schwefelsäure $\text{SO}_2\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ (der Chlorschwefelsäure) das Salz $\text{CrO}_2\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{K} \end{matrix}$:



Chromylchlorid CrO_2Cl_2 , **Chromoxychlorid**, entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von Kalium- oder Natriumdichromat (oder Monochromat) und Kochsalz mit Schwefelsäure:



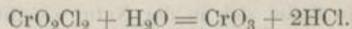
und



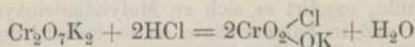
Das zugleich entstehende Wasser muss durch überschüssige Schwefelsäure gebunden werden.

Zur Darstellung von Chromylchlorid schmilzt man zunächst Kochsalz (10 Th.) mit Kaliumdichromat (12 Th.) oder mit Kaliummonochromat (17 Th.) zusammen. Die gelbbraune Schmelze wird in grobe Stücke zerschlagen und in einem Kolben, der mit einer Vorlage verbunden ist, mit wasserfreier oder schwach rauchender Schwefelsäure (30 Th.) übergossen. Bei gelindem Erwärmen destillirt dann das Chromylchlorid über, das durch nochmalige Destillation gereinigt wird.

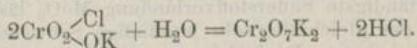
Das Chromylchlorid bildet eine blutrothe, durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,92 bei 25°, die an der Luft stark raucht. Es siedet bei 116–118°. Die Dampfdichte beträgt 77 (H = 1) entsprechend der Molekularformel $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 = 154,2$. Mit Wasser zersetzt es sich rasch nach der Gleichung:



Die **Chlorchromsäure** $\text{CrO}_2\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ (s. oben) ist nur in ihren Salzen beständig. Ihr Kaliumsalz entsteht durch kurzes Erhitzen von Kaliumdichromat (3 Th.) mit concentrirter Salzsäure (4 Th.):



und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in gelbrothen flachen Prismen ab. Beim Erhitzen schmilzt es und entwickelt reines Chlor. Durch Wasser wird es in Salzsäure und Kaliumdichromat zerlegt:



Bromide und Jodide der Chromsäure sind nicht bekannt. Dagegen entsteht bei Destillation eines Gemenges von Bleichromat und Fluorcalcium mit conc. Schwefelsäure in Blei- oder Platingefässen **Chromylfluorid** CrO_2Fl_2 , eine rothe sehr flüchtige Flüssigkeit, die sich mit Wasser sofort zu Chromsäure und Fluorwasserstoff zersetzt. Glas wird davon geätzt. Es wurde früher für Chromhexafluorid CrFl_6 gehalten.

Die Chromverbindungen können meistens leicht an ihrer Färbung erkannt werden. Sehr kennzeichnend für die Chromsäure ist folgende Reaction. Fügt man zu der Lösung von Chromtrioxyd oder zu der angesäuerten Lösung der Chromate etwas Wasserstoff-

superoxyd, so färbt sich die gelbrothe Lösung dunkelblau. Die Natur des die blaue Färbung verursachenden Körpers ist nicht bekannt; man nimmt an, dass derselbe eine höhere Sauerstoffverbindung des Chroms (Ueberchromsäure) darstellt. Schüttelt man die blaue Lösung mit Aether, so entzieht er der Lösung den blauen Körper und färbt sich schön blau. Die ätherische Lösung ist etwas beständiger als die wässerige; beide entfärben sich allmählich unter Sauerstoffentwicklung. — Mit Silbernitratlösung geben die wässerigen Lösungen der chromsauren Salze einen braunrothen Niederschlag von chromsaurem Silber CrO_4Ag_2 , der sich in Ammoniak und in Mineralsäuren leicht löst.

2. Molybdän.

Mo = 96,0.

Das Molybdän findet sich in der Natur ziemlich selten, hauptsächlich als Molybdänglanz (Schwefelmolybdän MoS_2) und als Gelbbleierz (molybdänsaures Blei MoO_4Pb). Aus dem bis dahin mit Graphit verwechselten Molybdänglanz stellte Scheele 1778 das Molybdänsäureanhydrid dar. Das freie Molybdän (Hjelm 1790) wird durch Glühen der Chloride oder der Oxyde im Wasserstoffstrom als ein silberweisses Metall vom specif. Gewicht 8,6 erhalten. Es ist sehr hart und schmilzt schwerer als Platin. An der Luft geglüht, oxydirt es sich zu Molybdäntrioxyd. In concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure ist es löslich; durch Salpetersäure wird es zum Theil in unlösliches Molybdäntrioxyd MoO_3 verwandelt.

Das Molybdän bildet Verbindungen der verschiedensten Formen, so dass es als zwei-, drei-, vier- u. s. f. bis achtwerthig erscheint. In dem Chlorid MoCl_5 , dessen Dampfdichte bestimmt ist, wirkt es sicher fünfwerthig. Die beständigste Sauerstoffverbindung MoO_3 lässt das Molybdän als sechswerthig, das gleichfalls sehr beständige Schwefelmolybdän MoS_2 als vierwerthig erscheinen. Doch ist uns weder über den chemischen Bau noch über die Molekulargröße dieser Verbindungen etwas Sicheres bekannt. Hier sollen nur die wichtigsten der zahlreichen Molybdänverbindungen erwähnt werden.

Molybdändichlorid MoCl_2 aus dem Trichloride MoCl_3 beim Erhitzen im Kohlensäurestrom (neben MoCl_4) entstehend, bildet ein hellgelbes, nicht flüchtiges Pulver. Durch conc. Kalilauge wird es in das Hydrat $\text{Mo}(\text{OH})_2$, ein schwarzes Pulver, verwandelt.

Die Formel dieses Chlorids (und ebenso die des entsprechenden Bromids) ist wahrscheinlich die dreifache, Mo_3Cl_6 , da es durch verdünnte Alkalien in ein Chloromolybdänhydroxyd von der Zusammensetzung $\text{Cl}_4\text{Mo}_3(\text{OH})_2$ verwandelt wird. Dieses Chlorhydroxyd verhält sich wie eine zweisäurige Base mit dem Radikale $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]^{II}$. Mit starken Halogenwasserstoffsäuren liefert es Salze der Formel $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]\text{R}_2$, worin nur die beiden Halogenatome R durch Silbernitrat nachweisbar sein. Aus dem Chlorid $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]\text{Cl}_2$ werden durch Silbernitrat also nur 2 Atome Chlor als Chlorsilber abgeschieden. Andererseits ist das Chloromolybdänhydroxyd (ein

lichtgelbes, amorphes Pulver) auch eine schwache Säure; es löst sich unzersezt in verdünnten Alkalien und wird aus den gelben Lösungen durch schwache Säuren wieder gefällt.

Ähnlich wie das Radical (Mo_3Cl_4) verhalten sich die später zu besprechenden Eisencyanradicale der Formel $(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ und viele andere Halogen-haltige Radicale, die sich vom Kobalt, Chrom, von Platinmetallen herleiten. In den Verbindungen dieser Radicale sind die Halogene, die dem Radicale angehören, gegenüber den Reagentien sozusagen verhüllt, maskirt, durch die wir sie in ihren Wasserstoffverbindungen oder in Abkömmlingen derselben nachzuweisen gewöhnt sind. Das Gleiche gilt aber auch von den anderen Bestandtheilen des Radicals, also vom Molybdän in (Mo_3Cl_4) , vom Eisen in $(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ u. s. w. Auch diese sind durch die Reactionen, durch die wir sie sonst in ihren Lösungen auffinden können, sobald sie einem solchen Radicale angehören, nicht mehr zu erkennen. Wir kommen auf diese Verhältnisse bei der Besprechung der Eisencyanverbindungen nochmals zurück (s. S. 479).

Molybdäntrichlorid MoCl_3 oder Mo_2Cl_6 entsteht durch mässiges Erhitzen (bei 250°) von Molybdänpentachlorid MoCl_5 im Wasserstoff- oder Kohlensäure-Strom. Ein rothbraunes, rothem Phosphor ähnlich sehendes Pulver, das bei starkem Erhitzen einen dunkelblauen Dampf bildet. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer, beim Erhitzen mit smaragdgrüner Farbe. Durch Kalilauge wird es in das Hydrat $\text{Mo}(\text{OH})_3$ oder $\text{Mo}_2(\text{OH})_6$ verwandelt. Beim Glühen des Hydrates entsteht das schwarze Sesquioxid Mo_2O_3 . Beim stärkeren Erhitzen des Trichlorides im Kohlensäurestrom hinterbleibt Molybdändichlorid und es sublimirt:

Molybdäntetrachlorid MoCl_4 , ein braunes, krystallinisches Pulver, das beim Verdampfen in Pentachlorid MoCl_5 und Trichlorid MoCl_3 zu zerfallen scheint.

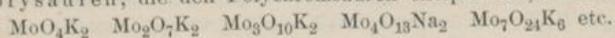
Molybdändisulfid MoS_2 , wird durch Glühen des Trisulfides MoS_3 (s. u.) bei Luftabschluss als glänzendes schwarzes Pulver erhalten; es findet sich natürlich als *Molybdänglanz* in hexagonalen, graphitähnlichen Krystallen, vom specif. Gewicht 4,6.

Molybdänpentachlorid MoCl_5 wird durch Erhitzen von Molybdänglanz oder von Molybdän in luftfreiem trockenem Chlorgas erhalten. Es bildet eine metallglänzende, schwarze krystallinische Masse, die bei 194° schmilzt und bei 268° destillirt; die Dampfdichte beträgt 136, entsprechend der Molekularformel $\text{MoCl}_5 = 272,6$. Es raucht und zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser unter Zischen mit brauner Farbe auf. In absolutem Alkohol und Aether löst es sich mit dunkelgrüner Farbe.

Das Hexachlorid MoCl_6 ist nicht bekannt, wohl aber die Oxychloride MoOCl_4 und $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$.

Die Bromide des Molybdäns sind den Chloriden ähnlich.

Molybdäntrioxyd MoO_3 , Molybdänsäureanhydrid, wird durch Rüsten von metallischem Molybdän oder von Schwefelmolybdän an der Luft erhalten und bildet eine weisse, amorphe Masse, die beim Erhitzen sich gelbfärbt, in der Rothgluth schmilzt und dann in glänzenden rhombischen Tafeln und Nadeln sublimirt. In Wasser und Säuren ist es unlöslich; es löst sich aber leicht in den Alkalien und in Ammoniak. Schmilzt man das Anhydrid mit den Hydroxyden oder den Carbonaten der Alkalimetalle, so erhält man Salze, die sich theils von der normalen Säure MoO_4H_2 , theils von Polysäuren, die den Polychromsäuren entsprechen, ableiten:



Das Ammoniumsalz $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ wird durch Auflösen des Anhydrides in concentrirter Ammoniaklösung erhalten und dient im Laboratorium als Reagenz auf Phosphorsäure. Es scheidet sich in Krystallen aus, wenn man der Lösung Alkohol zufügt; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt dagegen das Salz $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen zersetzen sich beide Salze unter Rücklassung von Molybdänsäureanhydrid. Aus Lösungen der Alkalimolybdate in Salpetersäure scheidet sich allmählich ein Hydrat $\text{MoO}(\text{OH})_4$ als gelber krystallinischer, in Wasser wenig löslicher Niederschlag ab. Beim Trocknen verliert er Wasser und geht in das normale Hydrat, die **Molybdänsäure** MoO_4H_2 über.

Lässt man auf Lösungen der Molybdänsäure Reductionsmittel (wie Zink, Zinnchlorür, Schwefeldioxyd) einwirken, so färben sie sich in Folge der Bildung verschiedener niederer Oxyde erst blau, dann grün, braunroth und zuletzt braun. Das erste, blaugefärbte Reductionsprodukt entsteht auch durch Erwärmen von Molybdänsäurelösung mit metallischem Molybdän und hat die Zusammensetzung $\text{Mo}_3\text{O}_8 (= 2\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_2)$. Die letzte Reductionsstufe bei der Einwirkung von Zinn- und Salzsäure ist das Molybdänsesquioxyd Mo_2O_3 , dessen Verbindungen meist gelb gefärbt sind.

Durch Kaliumpermanganatlösung werden alle niederen Oxydationsstufen wieder zu Molybdänsäureanhydrid MoO_3 oxydirt.

Lösungen von **Per-** oder **Uebermolybdänsäure** MoO_4H entstehen, wenn wässriges Wasserstoffsperoxyd auf Molybdän und Molybdänoxyde einwirkt. Beim Eindunsten dieser Lösungen im Vacuum hinterbleibt das Hydrat $\text{MnO}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als gelbe krystallinische Masse. Salze dieser Säure bilden sich durch Oxydation von Molybdaten mit Wasserstoffsperoxyd, so z. B. das Natriumpermolybdat $\text{MoO}_4\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das gelbe Krystalle bildet (Péchar d., Zeitschr. f. anorg. Chem. 4 (1893) 317).

Wie die Molybdänsäure durch Vereinigung mehrerer Moleküle die Polymolybdänsäuren (s. o.) bildet, so vermag sie auch mit Phosphorsäure und Arsensäure zu ähnlichen Polysäuren zusammenzutreten, wie z. B. $\text{PO}_4\text{H}_3 \cdot 11\text{MoO}_3$. Derartige Säuren nennt man neuerdings **complexe Säure**. **Phosphormolybdänsäuren** zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit den Metallen der Kaliumgruppe, mit Ammoniak, mit Thallium und mit organischen Basen gelbe Salze bilden, die in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich sind. Mit Natrium- und Lithiumsalzen entstehen solche Niederschläge nicht. Fügt man zu der salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat eine phosphorsäurehaltige Lösung, so erhält man einen gelben, krystallinischen Niederschlag des Ammoniumsalzes $11\text{MoO}_3 \cdot \text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Diese Reaction dient zur Auffindung und Abscheidung der Phosphorsäure.

Molybdäntrisulfid MoS_3 wird aus angesäuerten Lösungen der Molybdänsalze durch Schwefelwasserstoff als brauner Niederschlag gefällt. Es löst sich in den Schwefelalkalien zu Sulfosalzen. Bei Luftabschluss gegliht, verwandelt es sich in schwarzes Molybdänsulfid MoS_2 , das in der Natur als Molybdänlanz vorkommt.

Ausser diesen Molybdänsäureverbindungen, in denen das Molybdän 6-werthig wirkt, giebt es bemerkenswerther Weise noch ein **Molybdäntetrasulfid** MoS_4 , wovon sich die **Persulfomolybdänsäure** MoS_5H_2 und deren Salze, wie Kaliumpersulfomolybdat MoS_5K_2 und MoS_5KH ableiten.

3. Wolfram.

W = 183,6.

Das Wolfram findet sich in der Natur in Form wolframsaurer Salze: als Wolfram (wolframsaures Eisen WO_4Fe), als Scheelit oder Tungstein (wolframsaures Calcium WO_4Ca), als Scheelbleierz (wolframsaures Blei WO_4Pb). In Frankreich Tungstène genannt.

Das metallische Wolfram wird, ähnlich dem Molybdän, durch Glühen seiner Oxyde oder Chloride im Wasserstoffstrom in Form eines schwarzen Pulvers oder in stahlgrauen Krystallblättchen vom specif. Gewicht 19,1 erhalten. Es ist sehr hart und sehr schwer schmelzbar. Beim Glühen an der Luft wird es zu Wolframtrioxyd oxydirt.

Aehnlich wie Molybdän bildet das Wolfram folgende Chloride WCl_2 , WCl_4 , WCl_5 und WCl_6 .

Das **Pentachlorid** WCl_5 entsteht bei der Destillation von WCl_6 im Wasserstoff- oder Kohlensäure-Strom und bildet glänzend schwarze, nadel-förmige Krystalle. Es schmilzt bei 248° und siedet bei 275° , einen grünlichgelben Dampf bildend; Dampfdichte 180 ($WCl_5 = 360,4$). Mit Wasser bildet es eine olivengrüne Lösung und ein blaues Oxyd W_2O_5 ; in Schwefelkohlenstoff löst es sich mit tiefblauer Farbe.

Das **Hexachlorid** WCl_6 , durch Glühen von metallischem Wolfram oder eines Gemenges des Wolfram-Mineralis mit Kohle im Chlorstrom erhalten, bildet eine schwarzviolette krystallinische Masse, die bei 275° schmilzt und bei 346° siedet; die Dampfdichte beträgt 198 ($WCl_6 = 395,8$). In Schwefelkohlenstoff, CS_2 , löst es sich mit rothbrauner Farbe; mit Wasser bildet es Wolframtrioxyd WO_3 . Bei stärkerem Erhitzen, z. Th. im Wasserstoffstrom, entstehen daraus die anderen Chloride.

Das **Oxychlorid** WCl_4O bildet rothe Krystalle, schmilzt bei 210° und siedet bei 229° ; seine Dampfdichte beträgt 170 ($WCl_4O = 341$). Das **Dioxychlorid** WCl_2O_2 sublimirt in hellgelben, glänzenden Blättchen. Sie entstehen aus den Chloriden durch Wasser.

Wolframsäure-anhydrid WO_3 wird aus der heissen Lösung der wolframsauren Salze durch Salpetersäure als gelber Niederschlag gefällt, der in Säuren unlöslich ist, in Kali- und Natronlauge aber sich leicht löst. Aus der kalten Lösung der Wolframate wird dagegen Wolframsäure $WO(OH)_4$ gefällt, die beim Stehen über Schwefelsäure in $WO_2(OH)_2$, bei 100° aber in eine Diwolframsäure $W_2O_7H_2 = W_2O_5(OH)_2$ übergeht.

Bei der Reduction mit Zink in salzsaurer Lösung wird die Wolframsäure zunächst blau (Bildung von W_2O_5), alsdann braun gefärbt, wobei das Salz des Dioxydes WO_2 gebildet wird, das durch Kaliumpermanganat wieder zu Wolframsäure oxydirt wird.

Die Salze der Wolframsäure entsprechen denen der Molybdänsäure; sie leiten sich entweder von der normalen Wolframsäure oder von Poly-säuren ab. Das normale Natriumsalz $WO_4Na_2 + 2H_2O$ und das sog. **metawolframsäure** Natrium $W_4O_{13}Na_2 + 10H_2O$ finden in der Praxis Anwendung; die mit ihren Lösungen getränkten Zeuge entflammen nicht, sondern verglimmen nur langsam.

Salze der **Ueberwolframsäure** WO_4H werden in ähnlicher Weise gewonnen wie die der Uebermolybdänsäure.

Durch Reduction der Alkali-Wolframate (beim Schmelzen mit Zinn u. s. w.) entstehen eigenthümliche Verbindungen, wie $K_2W_4O_{12}$ oder

$Nax(WO_3)_y$, die verschiedenartig gefärbt und metallglänzend sind, und als Wolframbronzen Anwendung finden.

Mit Phosphorsäure und Arsensäure bildet die Wolframsäure Doppelsäuren, die den entsprechenden Molybdänsäureverbindungen ganz ähnlich sind.

Das metallische Wolfram findet zur Bereitung von Wolframstahl Anwendung; eine geringe Menge Wolfram erhöht die Härte des Stahles beträchtlich.

4. Uran.

U = 239.

Das Uran kommt in der Natur hauptsächlich als Uranpfecherz vor, einer Verbindung von Uranoxyd und Uranoxydul $UO_2 \cdot 2UO_3 = U_3O_8$.

Das metallische Uran, 1840 zuerst von Péligot durch Erhitzen von Uranchlorür mit Natrium erhalten, ist von stahlgrauer oder silberweisser Farbe und besitzt das specif. Gewicht 18,7. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Uranoxydoxydul. Seine specif. Wärme beträgt 0,0267, seine Atomwärme daher 6,6. Es schmilzt gegen 1500° .

Das Uran bildet wesentlich zwei Reihen von Verbindungen. In der einen Reihe ist das Uran 4-werthig UX_4 ; diese Oxydul- oder Uranoxydverbindungen sind wenig beständig und oxydiren sich leicht zu Verbindungen des 6-werthigen Urans. Das Uranoxydul ist basischer Natur und bildet Salze nur mit Säuren.

Die Verbindungen des 6-werthigen Urans heissen Oxydverbindungen. Das Oxyd UO_3 und das Hydroxyd $UO_2(OH)_2$ sind vorherrschend basischer Natur, vermögen aber auch mit Basen Salze zu bilden, die Uranate genannt werden. In den mit Säuren gebildeten Salzen, wie $UO_2(NO_3)_2$ und $UO_2 \cdot SO_4$, spielt die Gruppe UO_2 die Rolle eines zweiwerthigen Radicals; sie wird Uranyl genannt, ihre Salze heissen auch Uranylsalze. Man kann diese Salze auch als basische Salze auffassen.

Oxydulverbindungen des Urans.

Uranchlorür UCl_4 wird durch Erhitzen von metallischem Uran in Chlorgas, oder von Uranoxydul in Chlorwasserstoff erhalten. Es besteht aus metallglänzenden, dunkelgrünen Octaëdern, verflüchtigt sich in der Rothglühhitze und bildet einen rothen Dampf, dessen Dichte der Formel UCl_4 entspricht. Es zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser mit Zischen; beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt Uranhydroxyd.

Uranoxydul UO_2 entsteht beim Glühen der anderen Oxyde in Wasserstoff; es ist ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft in Oxydoxydul $UO_2 \cdot 2UO_3$ übergeht.

In Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure löst sich Uranoxydul zu grün gefärbten Salzen. Uranosulfat $(SO_4)_2U + 8H_2O$ bildet grüne Krystalle. Die Alkalien fällen aus den Salzen Uranhydroxyd $U(OH)_4$, als einen hellgrünen voluminösen Niederschlag, der sich an der Luft bräunt. Die Lösungen der Uranoxydulsalze sind durch ein höchst auffälliges Absorptionsspectrum gekennzeichnet.

Verbindungen des sechswerthigen Urans.

Das Uranhexachlorid UCl_6 konnte nicht erhalten werden, dagegen kennt man das Oxychlorid UO_2Cl_2 (Uranylchlorid). Es wird durch Erhitzen von Uranoxyd in trockenem Chlorgas oder durch Eindampfen von Uranylnitrat mit Salzsäure als eine gelbe krystallinische Masse erhalten, die an der Luft zerfliesst.

Uranoxyd UO_3 , oder Uranyloxyd UO_2O , ein gelbes Pulver, entsteht beim Erhitzen von Uranylnitrat auf 250° . Erwärmt man es mit Salpetersäure, so geht es in Uranylhydrat oder Uransäure $UO_2(OH)_2$ über, eine gleichfalls gelb gefärbte Verbindung.

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ wird durch Auflösen des Oxyduls oder Oxyds oder einfacher des Uranpecherzes in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt mit $6H_2O$ in grossen grüngelben Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Fügt man zu der Lösung Schwefelsäure, so krystallisirt beim Verdunsten Uranylsulfat $UO_2SO_4 + 6H_2O$ in citronengelben Nadeln.

Fügt man zu den Lösungen der Uranylsalze Kali- oder Natronlauge, so erhält man gelbe wasserhaltige Niederschläge der **Uranate** $U_2O_7K_2$ und $U_2O_7Na_2$, die in Säuren löslich sind. Das Natriumsalz heisst im Handel Urangelb und dient zum Gelbfärben von Glas (Uranglas) und Porzellan. In krystallisirtem Zustande gewinnt man die Uranate durch Glühen von Uranylchlorid mit Chloralkalien, bei Gegenwart von Chlorammonium. Durch Zink und Schwefelsäure werden die Uranoxydverbindungen zu Oxydulverbindungen reducirt.

Das sog. Uranoxydoxydul, das Uranpecherz, das auch durch Glühen der anderen Oxyde an der Luft erhalten wird, ist als Uranat des Uranoxyduls aufzufassen: $2UO_3 \cdot UO_2 = (UO_2 \cdot O_2)_2U$.

Viele Uransalze zeigen eine prachtvolle Fluorescenz. Das Uranoxyd färbt Glasflüsse schön grüngelb (Uranglas); das Uranoxydul UO_2 färbt Glasflüsse und Porzellan schön schwarz.

Ausser diesen Verbindungen, worin es 4- und 6-werthig erscheint, bildet das Uran, gleich dem Molybdän und Wolfram, auch ein **Pentachlorid** UCl_5 . Es entsteht beim Ueberleiten von Chlorgas über ein mässig erhitztes Gemenge von Kohle und einem der Uranoxyde. Dunkle Nadeln, die im auffallenden Licht metallgrün, im durchfallenden aber rubinroth erscheinen. An der Luft zerfliesst es zu einer gelblich grünen Flüssigkeit. Beim Erhitzen zerfällt es allmählich in Uranchlorür und Chlor (bei $120-235^\circ$).

Ferner ist noch ein Tetroxyd UO_4 erhalten worden, das ähnlich dem Trioxyde UO_3 , mit Basen Salze bildet, und dem Molybdäntetrasulfid MoS_4 (S. 456) entspricht.

Mangan.

$Mn = 54,8.$

Der Grösse seines Atomgewichtes nach steht das Mangan in einem ähnlichen Verhältniss zu den Elementen der Chlorgruppe,

wie das Chrom zu den Elementen der Schwefelgruppe. Die hieraus folgende Beziehung des Mangans zum Chlor äussert sich deutlich in seiner höchsten Verbindungsstufe. Die Uebermangansäure MnO_4H und ihr Anhydrid Mn_2O_7 entsprechen der Ueberchlor- bzw. Ueberjodsäure, ClO_4H bzw. JO_4H , und den zugehörigen Anhydriden Cl_2O_7 und J_2O_7 . Die Salze der Uebermangansäure und der Ueberchloresäure sind einander sehr ähnlich und grösstentheils isomorph mit einander. In diesen Verbindungen erscheint das Mangan, gleich den Halogenen in ihrer höchsten Verbindungsstufe, siebenwerthig. Hierauf beschränkt sich indessen die Aehnlichkeit des Mangans mit den Halogenen. In seinen übrigen Verbindungen zeigt das Mangan grosse Aehnlichkeit mit den in derselben Horizontalreihe des periodischen Systems stehenden Elementen, namentlich mit dem Chrom und Eisen (vgl. S. 408). Gleich diesen beiden Elementen bildet es Verbindungen der Formen MO , M_2O_3 und MO_3 bez. MO_4H_2 :

1) In den Oxydul- oder Mangano-Verbindungen MnX_2 erscheint das Mangan zweiwerthig. Die Manganosalze sind beständiger als die übrigen und zu ihnen gehören die gewöhnlichsten Salze des Mangans. Sie sind den Oxydulsalzen des Eisens und Chroms und den Salzen der Metalle der Magnesiumgruppe (S. 365) sehr ähnlich und meistens mit ihnen isomorph.

2) Die Oxyd- oder Mangani-Verbindungen, Mn_2X_6 , gleichen den Oxydverbindungen des Eisens, Chroms und Aluminiums und sind mit ihnen isomorph, indessen sind sie weniger beständig und werden leicht zu Manganoxydulsalzen reducirt.

3) Die Verbindungen der Mangansäure, endlich, $MnO_4H_2 = MnO_2(OH)_2$, in denen das Mangan sechswerthig erscheint, entsprechen den Verbindungen der Eisensäure (FeO_4H_2) und Chromsäure (CrO_4H_2), mithin auch denen der Schwefelsäure (SO_4H_2).

4) Ausserdem bildet das Mangan auch noch Verbindungen, die auf die Form M_2O_7 zurückzuführen sind: die Permanganate, die den Permolybdaten und Perwolframaten, aber auch der Perschwefelsäure entsprechen (s. S. 211). Das Mangan erscheint darin siebenwerthig, doch wissen wir auch über ihren chemischen Bau noch nichts (vergl. S. 223).

Wir sehen demnach am Mangan, wie die Aehnlichkeiten der Elemente in ihren Verbindungen durch die Verbindungsstufen (die Werthigkeit) bedingt werden (vgl. S. 388). In der Oxydulstufe besitzt das Mangan, gleich den Elementen der Magnesiumgruppe, einen ziemlich stark basischen Charakter, der in der Sesquioxydgruppe sich schon bedeutend abschwächt. Das sechswerthige Mangan

zeigt bereits Aehnlichkeit mit einem Metalloxyd und nähert sich in der Mangansäure dem Schwefel. Bei noch weiterer Addition von Sauerstoff endlich erlangt das Mangan (in der Uebermangansäure) einen ausgesprochen metalloxyden Charakter; es gleicht jetzt den Halogenen. Ein ähnliches Verhalten zeigen, wie wir gesehen, viele andere Metalle, namentlich Chrom und Eisen; auch das Osmium im Osmiumtetroxyd OsO_4 gleicht ganz den Halogenen.

Umgekehrt erlangen durch Addition von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffgruppen (CH_3 , C_2H_5) die Metalloxyde und die schwach basischen Metalle einen stark basischen, alkalischen Charakter. Die Gruppen NH_4 (Ammonium), $\text{P}(\text{CH}_3)_4$ (Tetramethylphosphonium), $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Triäthylsulfur), $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Zinntriäthyl) etc. gleichen den Alkalimetallen; ihre Hydroxyde $\text{P}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ u. s. w. sind den Hydroxyden der Alkalimetalle (KOH , NaOH) ganz ähnlich.

Das Mangan ist in der Natur sehr verbreitet. Im gediegenen Zustande findet es sich in den Meteoriten. Seine wichtigsten Erze sind: Braunstein oder Pyrolusit MnO_2 , Hausmannit Mn_3O_4 , Braunit Mn_2O_3 , Manganit $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Manganspath CO_3Mn .

Das metallische Mangan wird durch Glühen der Oxyde mit Kohle erhalten. Es hat eine grauweiße Farbe, ist sehr hart und schwer schmelzbar (bei ungefähr 1900°); es ist bei einer nur wenig über seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur flüchtig. Specif. Gewicht 7,2 bis 8. An feuchter Luft oxydirt es sich leicht. Es zersetzt Wasser beim Kochen und bildet beim Auflösen in Säuren Manganoxydulsalze.

Die Bildungswärme der wichtigsten Manganverbindungen entspricht den Symbolen:

$(\text{Mn}, \text{O}, \text{H}_2\text{O}) = 94,7$	$(\text{Mn}, \text{Cl}_2) = 111,9$	$(\text{Mn}, \text{Cl}_2, \text{Ag}) = 128,0$
$(\text{Mn}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = 116,2$	$(\text{Mn}, \text{S}, \text{O}_4) = 249,8$	$(\text{Mn}, \text{O}_3, \text{K}) = 194,8$

Oxydulverbindungen des Mangans.

Manganoxydul MnO entsteht beim Glühen von Manganocarbonat bei Ausschluss der Luft und beim Erhitzen aller Oxyde des Mangans in Wasserstoff. Es bildet ein grünliches amorphes Pulver, das sich an der Luft leicht zu Oxydoxydul Mn_3O_4 oxydirt.

Manganhydroxyd $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Manganoxydulhydrat, wird aus den luftfreien Lösungen der Oxydulsalze durch Alkalien als voluminöser weißer Niederschlag gefällt, der sich an der Luft rasch zu braunem Manganihydroxyd $\text{Mn}_2(\text{OH})_6$ oxydirt.

Die Oxydulsalze des Mangans bilden meistens eine blassröthliche Farbe und werden durch Auflösen von Mangan oder Manganoxiden in Säuren erhalten.

Manganchlorür $MnCl_2$ krystallisirt mit $4H_2O$ in röthlichen Tafeln. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Abgabe von Salzsäure und Wasser. Das wasserfreie Manganchlorür wird durch Erhitzen des Doppelsalzes $MnCl_2 \cdot 2NH_4Cl + H_2O$ (vgl. Chlormagnesium) oder durch Erhitzen der Manganoxyde in Chlorwasserstoff erhalten; es bildet eine krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst.

Manganosulfat SO_4Mn , schwefelsaures Manganoxydul, krystallisirt unter 6° mit $7H_2O$ (gleich dem Magnesium- und Ferosulfat), bei gewöhnlicher Temperatur aber mit $5H_2O$ (ähnlich dem Cuprisulfat); das letzte Molekül Wasser entweicht erst bei 200° . Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze der schon mehrfach erwähnten Reihe, z. B. $SO_4Mn \cdot SO_4K_2 + 6H_2O$.

Mangancarbonat CO_3Mn , kohlsaures Manganoxydul, findet sich in der Natur als Manganspath; aus den Oxydulsalzen wird es durch die Carbonate der Alkalien als weisses Pulver gefällt, das an der Luft durch Oxydation sich bräunt.

Mangansulfür MnS bildet die Manganblende; durch Schwefelalkalien wird es aus den Lösungen der Manganosalze als blassröthlicher Niederschlag gefällt, der sich an der Luft bräunt.

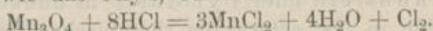
Oxydverbindungen des Mangans.

Manganoxyd Mn_2O_3 , Manganesquioxyd, kommt als Braunit in dunkelbraunen quadratischen Krystallen vor. Alle Manganoxyde gehen beim Glühen im Sauerstoffströme, entweder unter Sauerstoffabgabe, oder durch Aufnahme von Sauerstoff, in dieses Oxyd über; auf diese Weise erhalten, besteht es aus einem braunschwarzen Pulver.

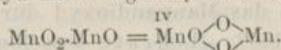
Manganihydroxyd $Mn_2(OH)_6$ oder $Mn(OH)_3$, Manganoxydhydrat, scheidet sich als ein dunkelbrauner Niederschlag aus, wenn man die Lösung der Manganoxydulsalze mit Salmiak und Ammoniak versetzt und längere Zeit an der Luft stehen lässt. Er löst sich in kalter Salzsäure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die wahrscheinlich Manganchlorid $MnCl_3$ oder Mn_2Cl_6 enthält, das beim Erwärmen in Manganchlorür und Chlor zerfällt. Das Hydroxyd $Mn_2O_2(OH)_2$ oder $MnO.OH$ kommt als Manganit in eisenschwarzen Krystallen vor.

Manganoxidoxydul $Mn_3O_4 = Mn_2O_3 \cdot MnO$ kommt als Haus-

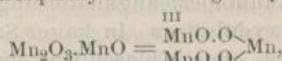
mannit in dunkelgrauen, quadratischen Octaëdern vor; es wird durch starkes Glühen aller anderen Manganoxyde an der Luft als ein braunrothes Pulver erhalten. Beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt es, ebenso wie das Oxyd, Chlor:



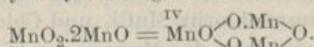
Da das Manganoxyd Mn_2O_3 quadratisch krystallisirt, alle anderen Sesquioxide aber (wie Aluminiumoxyd und Eisenglanz) rhomboëdrisch, da es ferner durch verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure in Mangandioxyd MnO_2 und Manganoxydulsalz zerlegt wird, — so nimmt man gewöhnlich an, dass das Manganoxyd kein Sesquioxyd sei, sondern eine Verbindung von Mangandioxyd mit Manganoxydul darstelle:



In entsprechender Weise wird der Hausmannit, der quadratisch krystallisirt, während die anderen Metalloxyde M_2O_3 (die Spinelle, s. S. 414 und 448 und der Magneteisenstein Fe_3O_4) regulär krystallisiren, nicht als eine Verbindung mit Manganesquioxid mit Manganoxydul:



sondern als Mangandioxyd-oxydul aufgefasst:



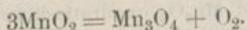
Hierfür spricht sein Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure, wobei es in Mangandioxyd und 2 Mol. Manganoxydulsalz zerlegt wird. Vergl. Franke, Journ. f. pract. Chem. **36** (1887) 451. Andreerseits krystallisirt auch der Chrysoberyll, nicht wie die anderen Spinelle regulär, sondern rhombisch, und sprechen auch andere Reactionen (namentlich das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure) dafür, dass das Manganoxyd und Manganoxydul als Sesquioxydverbindungen aufzufassen sind.

Das Manganoxyd ist, gleich den anderen Sesquioxiden, nur eine schwache Base, die mit verdünnten oder schwachen Säuren keine Salze giebt. Seine Salze sind sehr unbeständig und gehen unter Abgabe von Sauerstoff leicht in Oxydulsalze über.

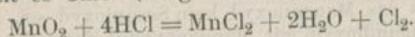
Manganisulfat $(\text{SO}_4)_2\text{Mn}_2$, schwefelsaures Manganoxyd, entsteht beim Lösen von Manganoxyd, Manganihydroxyd oder leichter von Manganoxydul in conc. Schwefelsäure, — wobei aus dem zuletzt genannten zugleich Manganoxydulsalz gebildet wird (s. o.). Man gewinnt es am besten durch Erwärmen von Mangandioxydhydrat (s. unten) mit conc. Schwefelsäure auf 168° , wobei es sich als ein amorphes dunkelgrünes Pulver abscheidet. In wenig Wasser löst es sich mit dunkelrother Farbe. Mit Kalium- und Ammonium-

sulfat soll es Alaune, z. B. $(\text{SO}_4)_3\text{Mn}_2\text{SO}_4\text{K}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ bilden, jedoch ist dies nach neueren Untersuchungen fraglich (Christensen).

Mangandioxyd MnO_2 , gew. **Mangansuperoxyd** genannt, findet sich als Braunstein oder Pyrolusit in dunkelgrauen strahligen Massen, oder in fast schwarzen rhombischen Prismen krystallisirt, die Metallglanz besitzen. Bei schwachem Glühen verwandelt es sich in Oxyd, bei starkem Glühen in Oxydoxydul:



Es dient daher zur Gewinnung von Sauerstoff. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt es Chlor (vergl. Darstellung von Chlor, S. 50):

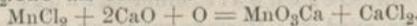


Künstlich erhält man das Mangandioxyd durch Erhitzen von Manganonitrat auf $150-160^\circ$. Hydrate desselben, wie $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entstehen, wenn man zu der Lösung eines Manganoxydulsalzes unterchlorigsaure Salze hinzufügt, oder wenn man durch deren mit Natriumcarbonat versetzte Lösung Chlorgas leitet; ferner beim Zufügen von Kaliumpermanganatlösung zu der kochenden Lösung von Manganoxydulsalzen. In kalter Salzsäure löst sich das gefällte Mangandioxyd ohne Chlorentwicklung auf, indem sich wahrscheinlich Manganetrachlorid MnCl_4 bildet, das dann beim Erwärmen sich in Manganchlorür MnCl_2 und Chlor Cl_2 zersetzt — was dafür sprechen würde, dass das Mangan im Dioxyd vierwerthig ist (vgl. S. 301). Ferner vermag Mangandioxyd auch mit Basen Verbindungen zu geben, wie $\text{Mn}_2\text{O}_5\text{K}_2$ und $\text{Mn}_2\text{O}_5\text{Ba}$, die Manganite genannt werden.

Das Manganhyperoxyd (wie auch das Oxyd Mn_2O_3 und Oxydoxydul Mn_3O_4) dient hauptsächlich zur Darstellung von Chlorgas; es ist daher technisch wichtig, die Chlormenge zu bestimmen, die durch ein gegebenes Mangandioxyd entwickelt wird. Dies geschieht in der Weise, dass man das Oxyd mit Salzsäure kocht, das entwickelte Chlor in eine Jodkaliumlösung leitet und die ausgeschiedene äquivalente Jodmenge mittelst unterschwefligsaurem Natron bestimmt. Oder man erhitzt in einem Kölbchen das Manganoxyd mit Oxalsäure und Schwefelsäure, wobei die Oxalsäure zu Kohlendioxyd oxydirt wird: aus der Menge der entwickelten Kohlenensäure berechnet man die im Manganoxyde enthaltene Menge wirksamen Sauerstoffs.

Das Mangan findet sich bei der Chlorbereitung als Manganchlorür im Rückstande. Bei dem vergleichsweise hohen Werthe des Braunsteins ist es für die Technik wichtig, das Hyperoxyd aus dem Rückstande wieder herzustellen. Diese Regeneration des Mangansuperoxydes wird gegenwärtig im Grossen nach dem Verfahren von Weldon in folgender Weise ausgeführt. Die überschüssige Salzsäure der Manganchlorürlauge wird mit Kalk neutralisirt, die klare Lösung in einen hohen eisernen Cylinder (den Oxydirer) gebracht, Kalkmilch hinzugefügt und Luft einge-

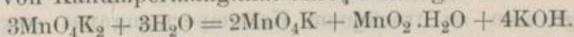
presst. Hierbei erwärmt sich die Mischung und wird sog. Calciummanganit $\text{MnO}_3\text{Ca} = \text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ als schwarzer Schlamm (Weldon-Schlamm) gefällt:



Die Chlorcalciumlösung wird abgelaßen und das rückständige Calciummanganit zur Chlorbereitung verwandt, wobei es sich wie ein Gemenge von $\text{MnO}_2 + \text{CaO}$ verhält.

Verbindungen der Mangansäure und Uebermangansäure.

Glüht man Sauerstoffverbindungen des Mangans mit Alkali-hydroxyd an der Luft, oder besser mit oxydirenden Alkali-haltigen Substanzen, wie Salpeter oder Kaliumchlorat, so erhält man eine dunkelgrüne Masse, die sich in kaltem Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst. Beim Verdunsten dieser Lösung unter der Luftpumpe krystallisiren, wenn man mit Kaliumverbindungen gearbeitet hat, dunkelgrüne metallglänzende, rhombische Prismen von **Kaliummanganat** MnO_4K_2 (mangansaurem Kalium), die mit Kaliumsulfat und Kaliumchromat isomorph sind. In Kali- oder Natronlauge löst sich das Kaliummanganat unverändert auf; durch Wasser aber wird es zersetzt, indem sich braunes Mangandioxydhydrat ausscheidet und die grüne Lösung des Manganates in die dunkelrothe Lösung von Kaliumpermanganat MnO_4K übergeht:



Eine ähnliche Umwandlung des grünen Manganates in das rothe Permanganat findet noch rascher bei der Einwirkung von Säuren oder von Chlor statt:



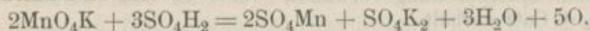
$\text{MnO}_4\text{K}_2 + \text{Cl} = \text{MnO}_4\text{K} + \text{KCl}$.

Die rothe Lösung wird durch eine conc. Lösung von Alkalioxydhydrat wieder grün. Wegen dieses leichten Farbenwechsels ist die Lösung des Manganates mineralisches Chamäleon genannt worden.

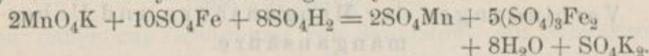
Kaliumpermanganat MnO_4K , übermangansaures Kalium, wird am besten in der Art erhalten, dass man durch die Lösung des Manganates so lange Kohlendioxyd leitet, bis die grüne Färbung in eine rothe übergegangen ist. Beim Concentriren der Lösung krystallisirt es in canthariden-glänzenden, purpur-schwarzen, rhombischen Prismen. Kaliumpermanganat ist mit Kaliumperchlorat ClO_4K isomorph. Es löst sich in 12 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur zu einer intensiv violettrothen Flüssigkeit.

Die Lösung des Kaliumpermanganates wirkt stark oxydirend,

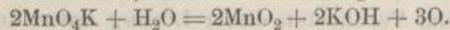
indem sie niedere Oxydverbindungen in höhere überführt. Geht diese Oxydation in Gegenwart einer genügenden Menge Säure vor sich, so wird das Permanganat zu fast farblosem Manganoxydulsalz reducirt:



Fügt man z. B. zu einer angesäuerten Lösung eines Eisenoxydulsalzes Kaliumpermanganatlösung, so entsteht eine kaum gefärbte Lösung von Eisenoxyd- und Manganoxydulsalz:



Die Permanganatlösung dient daher in der Titriranalyse zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydulsalzen. — In neutraler oder alkalischer Lösung dagegen zersetzt sich das Permanganat, wenn es oxydirend wirkt, unter Abscheidung von Manganoxyden;



Das Permanganat oxydirt und zerstört viele organische Stoffe; die Lösung kann daher nicht durch Papier filtrirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Sie dient auch als Desinfectionsmittel.

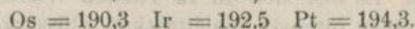
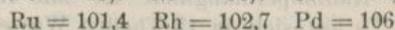
Auch durch Wasserstoffhyperoxyd wird das Permanganat in saurer Lösung zu Manganoxydulsalz reducirt (vgl. S. 115).

Die übrigen Salze der Uebermangansäure sind ebenfalls den überchlorsauren Salzen ähnlich und isomorph. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig.

Fügt man zu trockenem Kaliumpermanganat stark abgekühlte Schwefelsäure, so scheidet sich **Manganheptoxyd** Mn_2O_7 , Uebermangansäureanhydrid, als eine ölige, dunkelgefärbte Flüssigkeit aus. Bei vorsichtigem Erwärmen verwandelt sie sich in dunkelviolette Dämpfe, die bei raschem Erhitzen explodiren. Das Manganheptoxyd wirkt heftig oxydirend; Papier, Alkohol und andere organische Stoffe entzünden sich, wenn sie mit ihm in Berührung kommen.

Metalle der Gruppe VIII.

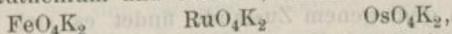
Von allen bekannten Elementen erübrigt noch die Betrachtung der in der Colonne VIII des periodischen Systems (S. 281) stehenden Elemente:



Diese Elemente stellen die mittleren Glieder der drei grossen Perioden

dar, für die es in den zwei kleinen Perioden keine Analoga giebt (vgl. S. 278 u. 280). Sowohl der Grösse ihrer Atomgewichte, als auch ihrem ganzen physikalischen und chemischen Verhalten nach bilden sie einen allmählichen Uebergang von den vorhergehenden Gliedern der grossen Perioden (Mangan und Chrom, Molybdän, Wolfram) zu den nächstfolgenden Gliedern (Kupfer, Silber, Gold; Zink, Cadmium, Quecksilber) (vgl. S. 278). Die zu denselben Perioden gehörenden, nebeneinanderstehenden (heterologen) Elemente sind in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, zeigen z. B. sehr naheliegende specifische Gewichte. Man fasst sie daher gewöhnlich in Gruppen zusammen und unterscheidet: 1) Die Gruppe des Eisens (Eisen, Nickel, Kobalt) mit dem specifischen Gewicht 7,8—8,6; 2) die Gruppe der leichten Platinmetalle (Ruthenium, Rhodium, Palladium) mit dem specif. Gewicht 11,8—12,1; 3) die Gruppe der schweren Platinmetalle (Osmium, Iridium, Platin) mit dem specifischen Gewicht 21,1—22,4.

Andrerseits zeigen die untereinanderstehenden (homologen) Elemente (Eisen, Ruthenium, Osmium—Nickel, Rhodium, Iridium—Kobalt, Palladium, Platin) ihren chemischen Eigenschaften nach eine gleiche Aehnlichkeit wie alle anderen homologen Gruppen, und können daher in eben solche Gruppen zusammengefasst werden. Diese Aehnlichkeit äussert sich namentlich in den Verbindungsformen und mithin auch in den Eigenschaften der Verbindungen (vgl. S. 388). Wir wissen, dass die höchsten Oxyde (MeO_3 und Me_2O_7) der Metalle der Gruppe VI (Chrom, Molybdän, Wolfram) und der Gruppe VII (Mangan) sich wie Säureanhydride verhalten. Dem entsprechend giebt es von den benachbarten Elementen der Gruppe VIII (Eisen, Ruthenium und Osmium) Salze:



die von den unbeständigen Trioxyden FeO_3 , RuO_3 und OsO_3 abstammen. Die folgenden Glieder Nickel, Rhodium, Iridium und Kobalt, Palladium, Platin bilden derartige Säuren nicht mehr; ihr chemischer Verbindungswerth nimmt rasch ab; sie schliessen sich an Kupfer, Silber und Gold an.

Mithin entspricht das physikalische und chemische Verhalten der zu betrachtenden 9 Elemente ihrer Stellung im periodischen System.

Gruppe des Eisens.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Metalle: Eisen, Nickel und Kobalt zeichnen sich vor allen anderen Elementen durch ihre magnetischen Eigenschaften aus.

Das Eisen bildet drei Reihen von Verbindungen nach den Formen: FeO_3 , Fe_2O_3 und FeO . In der höchsten Verbindungsstufe besitzt das Eisen einen säurebildenden Charakter; die Verbindungen der Eisensäure (FeO_4H_2) sind denen der Chromsäure und Mangansäure ähnlich (S. 465), aber viel weniger beständig. Kobalt und Nickel bilden keine entsprechenden Verbindungen.

Die Oxydverbindungen des Eisens Fe_2X_6 , worin die sechswertige Gruppe Fe_2 angenommen wird (vgl. S. 445), gleichen den Oxydverbindungen von Aluminium, Chrom und Mangan und sind gewöhnlich mit ihnen isomorph. Sie zeichnen sich unter den Eisenverbindungen durch ihre Beständigkeit aus. Die Oxydverbindungen des Kobalts sind weit weniger beständig und es sind nur wenige Doppelsalze dieser Form bekannt, während das Nickel überhaupt keine Oxydsalze bildet.

Drittens bilden Eisen, Nickel und Kobalt noch Oxydulverbindungen (FeX_2 , NiX_2 , CoX_2), worin sie zweiwertig erscheinen. Sie sind den Verbindungen von Chrom, Mangan und Kupfer gleicher Form (S. 387) und denen der Magnesiummetalle sehr ähnlich. Die Oxydulverbindungen des Eisens sind weniger beständig als die Oxydverbindungen, in die sie durch Oxydation leicht übergehen. Die Oxydulverbindungen von Kobalt und Nickel sind sehr beständig; hierdurch nähern sich diese Metalle dem Kupfer und Zink.

1. Eisen.

$\text{Fe} = 55,9$.

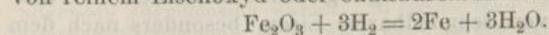
Dieses für die Praxis wichtigste Metall ist in der Natur sehr verbreitet. In gediegenem Zustande findet es sich auf der Erdoberfläche fast nur in den Meteorsteinen; dagegen kommt es in grossen Mengen auf anderen Weltkörpern vor, die (wie die Sonne) von einer Wasserstoffatmosphäre umgeben sind.

Zu den wichtigsten Eisenerzen gehören: Magneteisenstein (Fe_3O_4), Eisenglanz, Rotheisenstein und Glasskopf (Fe_2O_3), Brauneisenstein, Raseneisenerz und Minette (Hydrate des Eisenoxyds), Spatheisenstein (CO_3Fe). Diese sauerstoffhaltigen Erze dienen als fast ausschliessliches Material zur Eisengewinnung; die schwefelhaltigen Erze, wie Schwefelkies FeS_2 , sind hierzu weniger geeignet.

Wenn wir von Eisen sprechen, so müssen wir sehr wohl unterscheiden zwischen dem Metall Eisen, dem reinen Elemente, und jenem Eisen, das in den Gewerben eine weltbeherrschende An-

wendung findet, das aber nicht, wie man landläufig sagt, ein Metall, sondern eine Legirung von Eisen mit Kohlenstoff und häufig auch mit Silicium, Phosphor, Schwefel und Mangan ist. Das chemisch reine Eisen, das wirkliche Metall Eisen, wird technisch nicht verwerthet, da seine Herstellung zu kostspielig sein würde. Wir haben daher zwischen chemisch reinem Eisen und technischem Eisen zu unterscheiden.

A. Chemisch reines Eisen erhält man durch Erhitzen von reinem Eisenoxyd oder oxalsaurem Eisen im Wasserstoffstrom:



Hierbei muss man die Temperatur, um vollständige Reduction zu erzielen, schliesslich bis gegen 600° steigern. Wenn die Reduction unter der Rothgluth stattfand, so erglüht das Eisenpulver an der Luft — pyrophorisches Eisen; das stark geglühte Pulver ist nicht selbstentzündlich. Das durch galvanische Zersetzung von Eisensulfat gewonnene Eisen enthält stets etwas Wasserstoff.

Das chemisch reine Eisen besitzt, wenn es verdichtet worden ist, silberweisse Farbe. Es ist ziemlich weich und nur vorübergehend magnetisierbar. Sein spec. Gewicht beträgt 7,78. Es schmilzt gegen 1800° und verdampft bei noch höherer Temperatur. An trockener Luft verändert es sich nur langsam, an feuchter oxydirt es sich schnell. Wasser wird durch fein vertheiltes reines Eisen schon bei der Siedetemperatur unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt. In Säuren löst es sich leicht, in verd. Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyd.

B. Technisches Eisen. Das technische Eisen enthält stets Kohlenstoff. Je höher die Temperatur war, wobei das Eisen mit Kohle verschmolzen wurde, desto kohlenstoffreicher ist es; doch nimmt es auch bei den höchsten bekannten Temperaturen nicht mehr wie ungefähr 5 Proc. Kohlenstoff auf. Zwischen 0 und 5 Proc. Kohlenstoff können in technisch verwerthetem Eisen daher alle möglichen Wandlungen vorkommen.

Der Kohlenstoff ist entweder dem Eisen als Graphit sozusagen nur mechanisch beigemischt, oder er ist mit ihm zu Kohlenstoffeisen Fe_nC_m chemisch verbunden, legirt.

Unter Zugrundelegung der Menge und Art des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs unterscheidet man Roheisen und schmiedbares Eisen und deren Unterabtheilungen.

I. **Roheisen** enthält 2,3 und mehr Procente Kohlenstoff; seine Schmelztemperatur steigt mit Abnahme des Kohlenstoffgehalts (1075° bis 1275°); es ist spröde und lässt sich weder schmieden noch schweissen. Man unterscheidet:

a) Weisses Roheisen; in ihm ist sämtlicher Kohlenstoff mit Eisen legirt; es ist hart, spröde, von weisser Farbe; es wird fast nur dargestellt, um in schmiedbares Eisen verwandelt zu werden. Nach dem Aussehen des Bruches unterscheidet man mattes und strahliges Weisseseisen, ferner Spiegeleisen.

b) Graues Roheisen, worin nur ein Theil des Kohlenstoffs mit Eisen legirt, der andere, grössere Theil als Graphit eingelagert ist. Es ist weicher und zäher wie das vorige, von hellgrauer bis schwarzer Farbe; dient zur Erzeugung von Gusswaaren — Gusseseisen, aber auch von schmiedbarem Eisen, besonders nach dem Bessemervverfahren (s. u.).

Bei der Bildung der Roheisensorten spielen neben dem Kohlenstoff auch Mangan und Silicium eine sehr wichtige Rolle; ihre An- oder Abwesenheit ist für die Art des Eisens mitbestimmend. Mangan befördert die chemische Bindung von Eisen an Kohlenstoff; weisses Eisen ist daher gewöhnlich manganhaltig. Silicium dagegen zerlegt die Legirung von Eisen und Kohlenstoff und befördert dadurch die Graphitbildung. Die Farbe des grauen Roheisens wird durch die Grösse der Graphitblättchen bedingt; sind sie sehr klein, so ist auch das Eisen feinkörnig, die Färbung hell; andernfalls ist das Gefüge grobkristallinisch, die Färbung dunkel — licht- und dunkelgraues und schwarzes Roheisen.

II. Schmiedbares Eisen mit 1,6 Proc. und weniger Kohlenstoff. Streng flüssig, aber schmiedbar und schweissbar. (Eisen mit 1,6 bis 2,3 Proc. Kohlenstoff findet in der Technik keine Anwendung.) Nach der Härbarkeit unterscheidet man:

a) Stahl. Bei plötzlicher Abkühlung eines glühenden Stückes (z. B. durch Eintauchen in Wasser) wird die Härte merklich erhöht: es ist härter. Schmelztemperatur 1400—1600°.

b) Schmiedeeisen ist nicht merklich härter. Schmelztemperatur 1600° und höher.

Die ehemals übliche Unterscheidung von Stahl und Schmiedeseisen nach dem Gehalte an Kohlenstoff ist heute, wo härtere Eisensorten mit beträchtlichem Gehalt an Mangan, Silicium, Wolfram, Chrom und sehr geringem Kohlenstoffgehalt erzeugt werden, nicht mehr aufrecht zu erhalten.

Wenn man auch die Art der Gewinnung und den Zustand berücksichtigt, worin sich das schmiedbare Eisen am Ende des Darstellungsprocesses befindet, so ergeben sich noch die folgenden Unterabtheilungen:

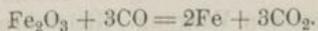
- a1) Schweisstahl und a2) Flussstahl,
- b1) Schweisseisen und b2) Flusseisen.

Schweisstahl und Schweisseisen sind aus dem teigigen Zustande erhärtet und daher schlackenhaltig, Flussstahl und Flusseisen dagegen aus dem geschmolzenen Zustande und deshalb schlackenfrei. Der Stahl ist gewöhnlich kohlenstoffreicher wie Schmiedeeisen; dieses enthält unter 0,5, jener in der Regel 0,5 bis 1,6 Proc. Kohlenstoff, doch sind die oben erwähnten Ausnahmen zu berücksichtigen.

Diese übersichtliche Eintheilung der technisch verwendeten Eisensorten ist 1876 gelegentlich der Weltausstellung von Philadelphia durch eine internationale Commission aufgestellt, aber leider noch immer nicht allgemein angenommen worden. So spricht man auch jetzt noch von Stahlschienen, Stahlreifen u. a. m., auch wenn sie aus nicht härtbarem Flusseisen dargestellt sind.

Das Roheisen wird stets in einem Schachtofen (Hochofen) durch Reduction von Erzen dargestellt, das schmiedbare Eisen nur ausnahmsweise unmittelbar aus Erzen, dann aber niemals im Hochofen; der Regel nach erst aus dem Roheisen, das davon, als Rohmaterial für schmiedbares Eisen, seinen Namen hat.

Hüttenmännische Gewinnung von Eisen*). Die Abscheidung des Eisens aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen beruht auf deren Reduction durch Kohle bei Glühhitze. Nach dem ältesten Verfahren werden die Eisenerze mit Kohle gemengt in Windöfen geglüht; hierbei verbrennt durch die überschüssige Luft der grösste Theil des Kohlenstoffs und man erhält direct kohlenstoffarmes Eisen — Schmiedeeisen —, als eine schwammige Masse, die unter dem Hammer zusammengeschweisst wird. Seit dem Anfange des fünfzehnten Jahrhunderts kam das jetzt gebräuchliche Verfahren in Anwendung. Hiernach wird aus den Eisenerzen zuerst Roheisen erschmolzen, und dieses dann in Stahl oder in Schmiedeeisen verwandelt. Das Ausschmelzen der Eisenerze geschieht in grossen, gemauerten Hochöfen, die einen ununterbrochenen Betrieb gestatten. Sie werden durch die obere Oeffnung (die Gicht) mit abwechselnden Schichten von Kohle, zerkleinerten Eisenerzen und Kiesel- und Kalkhaltigen Zuschlägen besetzt. Diese Zuschläge befördern das Zusammenschmelzen des reducirten Eisens. Die zum Process nöthige Luft („Wind“) wird vermittelst eines Gebläses in den unteren verengten Theil des Hochofens eingeblasen. Durch Verbrennen der Kohle entsteht Kohlenoxyd, das die Eisenoxyde zu Eisen reducirt:



*) Zu näherem Studium sei die demnächst wieder neu erscheinende, vom Vereine deutscher Eisenhüttenleute herausgegebene: „Gemeinfassliche Darstellung des Eisenhüttenwesens“ (Düsseldorf) empfohlen.

Das reducirte Eisen kommt beim Heruntersinken im Hochofen mit Kohle in Berührung, nimmt Kohlenstoff auf und bildet Roheisen, das beim weiteren Herabsinken schmilzt und in den Herd des Hochofens herabfließt. Durch längeres und stärkeres Erhitzen, wobei der anfangs chemisch gebundene Kohlenstoff in graphitartigen übergeht, wird, unter Mitwirkung des Siliciums (s. o.), die Bildung von grauem Roheisen befördert. Die erdigen Beimengungen der Eisenerze verbinden sich mit den Zuschlägen zu einer leicht schmelzbaren Schlacke, die das geschmolzene Gusseisen umhüllt und vor Oxydation schützt.

Um das so gewonnene Roheisen in Stahl oder in Schmiedeeisen überzuführen, muss man ihm Kohlenstoff entziehen. Zur Darstellung von Schmiedeeisen wird das Gusseisen in offenen Herden (Frischprocess) oder in Flammenöfen bei Luftzutritt geschmolzen und die Masse vielfach durchgekriecht, bis sie teigartig geworden ist (Puddelprocess). Hierbei verbrennt fast aller Kohlenstoff zu Kohlenoxyd und werden die anderen, in geringer Menge im Roheisen enthaltenen Beimengungen, wie Silicium, Schwefel und Phosphor, oxydirt. Die so erhaltene Masse von Schmiedeeisen (die Luppe) wird dann durch Walzen oder unter dem Eisenhammer verarbeitet (Stabeisen).

Durch weniger weit geführte Entkohlung erhält man derart auch Stahl — Herdfrischstahl oder Puddelstahl. Diese Erzeugnisse sind, der Art der Darstellung nach, nicht ganz frei von Schlacke.

Auch durch das sog. „Tempern“ kann Roheisen in schmiebares Eisen verwandelt werden. Die Gusswaaren aus weissem Roheisen werden in Eisenoxypulver eingebettet und dann längere Zeit zur Rothglut erhitzt; sie verlieren hierbei einen Theil ihres Kohlenstoffs und werden schmiedbar.

Der Stahl wird auch aus dem Schmiedeeisen durch Cementirung dargestellt. Man erhitzt Eisenstäbe mit Kohlenpulver längere Zeit bei Rothglühhitze, wobei das Eisen von der Oberfläche aus Kohlenstoff aufnimmt. Die Stäbe werden dann umgeschmiedet, aufs Neue mit Kohlenpulver erhitzt und der Process mehrere Male wiederholt, bis die ganze Masse möglichst gleichartig geworden ist (Cementstahl). Die Cementirung ist demnach ein dem Tempern gerade entgegengesetzter Vorgang. Gleichförmiger erhält man den Stahl durch Schmelzen in Tiegeln (Gussstahl, Flusstahl).

Gegenwärtig wird Flusstahl oder das Flusseisen fast ausschliesslich unmittelbar aus dem Roheisen nach einem von Henry Bessemer in Sheffield 1855 erfundenen Verfahren dargestellt. In

geschmolzenes Roheisen wird Luft eingepresst, bis die nöthige Menge Kohlenstoff verbrannt ist. Hierzu eignet sich namentlich siliciumreiches Eisen (mit 1,5–2% Silicium), indem durch das gleichzeitige Verbrennen des Siliciums die Temperatur beträchtlich erhöht wird. Die Operation wird in einem birnförmigen eisernen, gegen 3,5 m hohen, im Innern mit feuerfester Quarzmasse ausgekleideten Gefässe, Birne oder Converter genannt, ausgeführt. Die Luft wird durch Oeffnungen, die sich im Boden der Birne befinden, eingeblasen. Hierbei wird die Entkohlung nach dem schwedischen Verfahren nur bis zur Stahlbildung bewirkt. Leichter und sicherer gestaltet sich aber der Process nach dem englischen Verfahren, wenn man die Entkohlung bis zur Schmiedeeisenbildung weiter führt und dann eine „Rückkohlung“ durch Zusatz von geschmolzenem Spiegeleisen oder Eintauchen von Coaks ausführt.

Der Bessemerprocess eignet sich nur für ein möglichst schwefel- und phosphorfrees Roheisen (mit höchstens 0,005% Phosphor), da der Phosphor nicht verbrennt, sondern unverändert im Eisen zurückbleibt. Durch eine geringe, aber sehr wesentliche Abänderung gelang es den Engländern Snelus (1872) und Thomas und Gilchrist (1878) den Bessemerprocess auch für schlechtes phosphorhaltiges Roheisen anwendbar zu machen. Dieser sog. „basische Process“, der erst durch Thomas und Gilchrist weiteren Kreisen bekannt wurde, beruht auf der Anwendung einer basischen Ausfütterung des Converters, die aus gebranntem Dolomit hergestellt wird. Hierdurch wird der Phosphor dem Roheisen fast völlig entzogen und in Calcium- resp. Magnesiumphosphat verwandelt.

Eine weitere sehr grosse Bedeutung erlangt der basische Entphosphorungsprocess dadurch, dass die ganze Menge des in den Eisenerzen gewöhnlich enthaltenen Phosphors sich in der Schlacke des Converters ansammelt. Diese sog. Thomasschlacke enthält 15–20% Phosphorsäure (P_2O_5) als Calciumphosphat. Durch einen fractionirten Abscheidungsprocess beim Bessemern kann die Phosphorsäure bis zu 24% angereichert werden (C. Scheibler). Zu einem sehr feinen Pulver vermahlen (Thomasphosphatmehl) findet die Thomasschlacke als Düngemittel in der Landwirtschaft sehr ausgedehnte Anwendung (vgl. S. 356).

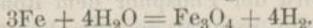
Ein drittes Verfahren von Siemens-Martin zur Bereitung von Flussstahl und -eisen besteht darin, dass man verschiedene Eisenarten mit einander oder mit Eisenerzen verschmilzt. Der Siemens-Martinstahl wird durch Zusammenschmelzen von Guss-eisen mit Schmiedeeisen (alten Eisenbahnschienen etc.) gewonnen und findet vielfach Anwendung. Der Uchatiusstahl wird durch Zusammenschmelzen von granulirtem Roheisen mit Eisenerz und Braunstein in Graphittiegeln dargestellt.

Das gewöhnlich vorkommende, hüttenmännisch dargestellte Eisen, auch der reinste Eisendraht, enthält, wie aus dem Gesagten hervorgeht, stets fremde Beimengungen, hauptsächlich Kohlenstoff und Mangan und in geringer Menge Silicium, Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Nickel, Kobalt, Titan und andere Metalle. Der Gehalt an Mangan wird absichtlich erhöht (bis zu 33%), da das Eisen hierdurch technisch schätzbare Eigenschaften enthält, — es wird dichter und fester. Beim Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens in Salzsäure verbindet sich der chemisch gebundene Kohlenstoff mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, während die mechanisch beigemengten Graphitblättchen grösstentheils zurückbleiben. Die Gesamtmenge des Kohlenstoffs wird durch Auflösen des Eisens in Bromwasser oder in Kupferchloridlösung bestimmt, wobei aller Kohlenstoff zurückbleibt.

Das gewöhnliche Eisen rostet schnell in feuchter Luft, indem es sich mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat bedeckt. Beim Glühen an der Luft bedeckt es sich mit einer leicht abblättrenden Schicht von Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 (Hammerschlag). In Sauerstoff verbrennt es mit hellem Licht.

In Berührung mit einem Magneten wird das Eisen selbst zum Magneten; aber nur der Stahl behält den Magnetismus bei, während Gusseisen und Schmiedeeisen ihn nach Entfernung des Magneten schnell wieder verlieren.

In der Rothglühhitze zersetzt Eisen Wasser unter Bildung von Eisenoxydoxydul und Entwicklung von Wasserstoff:



In Salzsäure und Schwefelsäure löst sich das Eisen leicht auf, unter Freiwerden von Wasserstoff; das entweichende Gas enthält ausserdem Kohlenwasserstoffe, die ihm einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch ertheilen. In gew. Salpetersäure löst sich das Eisen unter Entwicklung von Stickstoffoxyd. Taucht man aber das Eisen in concentrirte Salpetersäure und spült es dann mit Wasser ab, so löst es sich nicht mehr in Salpetersäure auf; diese, Passivität des Eisens genannte Erscheinung beruht wahrscheinlich darauf, dass sich das Eisen oberflächlich mit Eisenoxydul überzieht.

Oxydulverbindungen des Eisens.

Die Oxydulsalze des Eisens, auch Ferrosalze genannt, entstehen beim Auflösen des Eisens in Säuren, können aber auch durch Reduction der Oxydsalze erhalten werden ($\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{Zn} = 2\text{FeCl}_2 + \text{ZnCl}_2$). In wasserhaltigem Zustande sind sie meist grün-

lich gefärbt; an der Luft oxydiren sie sich zu Oxydverbindungen ($2\text{FeO} + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Ferrochlorid FeCl_2 , Eisenchlorür, krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit $4\text{H}_2\text{O}$ in grünen monoklinen Prismen, die an der Luft zerfliessen und sich oxydiren. In besonders schönen Krystallen erhält man es, wenn man eine alkoholische Lösung von Eisenchlorid in verschlossenem Gefässe dem directen Sonnenlichte aussetzt. Hierbei wirkt der Alkohol als Reductionsmittel; er wird zu Aldehyd oxydirt (s. org. Chemie). Beim Erwärmen erleidet es eine theilweise Zersetzung. Das wasserfreie Salz erhält man durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Eisen. Es bildet eine weisse Masse, die beim Erhitzen schmilzt und in der Rothgluth in weissen, sechsseitigen Blättchen sublimirt. Seine Dampfdichte entspricht bei $1300-1500^\circ$ der Formel FeCl_2 , während bei niederen Temperaturen auch Moleküle Fe_2Cl_4 zu bestehen scheinen.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet das Eisenchlorür gut krystallisirende Doppelsalze, z. B. $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ferrojodid FeJ_2 , Eisenjodür wird durch Erwärmen von Eisen mit Jod und Wasser erhalten und krystallisirt ebenfalls mit $4\text{H}_2\text{O}$.

Ferrooxyd FeO , Eisenoxydul, wird durch Reduction von Eisenoxyd durch Kohlenoxyd erhalten und bildet ein schwarzes Pulver, das sich beim Erwärmen leicht oxydirt. **Ferrohydroxyd** $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Eisenoxydulhydrat, wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Alkaliën als grünlich-weisser Niederschlag gefällt, der an der Luft durch Oxydation sich zuerst grünlich, dann rothbraun färbt. Es ist in Wasser etwas löslich und zeigt alkalische Reaction.

Ferrosulfat SO_4Fe , schwefelsaures Eisenoxydul, krystallisirt aus Wasser mit $7\text{H}_2\text{O}$ in grossen grünlichen, monoklinen Prismen und wird gewöhnlich Eisenvitriol genannt. In trockener Luft verwittern die Krystalle etwas; in feuchter Luft bedecken sie sich durch Oxydation mit einer braunen Schicht von basischem Ferrosulfat. Bei 100° verlieren die Krystalle 6 Mol. Wasser und zerfallen in ein weisses Pulver; das letzte Molekül Wasser entweicht erst bei 300° . Das Ferrosulfat verhält sich daher wie die Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe (v. S. 369). Gleich diesen bildet es auch mit Kalium- und Ammoniumsulfat Doppelsalze, die mit $6\text{H}_2\text{O}$ krystallisiren, z. B. $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Diese Doppelsalze sind beständiger als das Ferrosulfat, verwittern nicht und oxydiren sich an der Luft nur sehr allmählich. Das Salz $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, das „Mohr'sche Salz“, zeichnet sich besonders durch seine Luftbeständigkeit aus; man benutzt es deshalb, um den Wirkungswerth der zum Titiren dienenden Permanganatlösungen festzustellen.

Das Eisensulfat wird durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure erhalten. In der Technik gewinnt man es auch aus Schwefelkies (FeS_2); er verliert bei vorsichtigem Rösten ein Atom Schwefel und geht in Eisensulfür (FeS) über. Bei Gegenwart von Wasser absorbiert dies Sauerstoff aus der Luft und geht in Ferrosulfat über, das dann durch Wasser ausgelaugt wird.

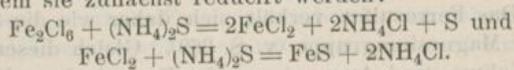
Der Eisenvitriol hat eine ausgedehnte technische Anwendung; er dient zur Bereitung von Tinte, in der Färberei, zu Desinfectionszwecken u. s. w.

Ueber die Verwendung des Eisenvitriols zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure vergl. S. 219.

Ferrocyanat CO_3Fe , kohlensaures Eisenoxydul, findet sich in der Natur als Spath eisenstein in gelblichen Rhomboëdern krystallisirt, die mit Kalkspath und Zinkspath isomorph sind. Fügt man zu der Lösung der Ferrosalze Natriumcarbonat, so wird Eisen-carbonat als weisser voluminöser Niederschlag gefällt, der sich an der Luft rasch zu Ferrihydroxyd oxydirt. Das Ferrocyanat ist in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich und findet sich daher in vielen natürlichen Wässern.

Ferrophosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ findet sich in bläulichen monoklinen Prismen krystallisirt als Vivianit. Das aus den Oxydulsalzen durch Natriumphosphat gefällte Ferrophosphat bildet ein weisses, amorphes Pulver, das sich an der Luft oxydirt.

Ferrosulfid FeS , Eisensulfür, wird durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel als dunkelgraue, metallglänzende Masse erhalten und dient im Laboratorium zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. Befeuchtet man ein inniges Gemenge von Eisenfeile und Schwefelblumen mit Wasser, so findet die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Durch Schwefelalkalien wird aus den Ferrosalzen Ferrosulfid als schwarzer Niederschlag gefällt, der in feuchtem Zustande sich an der Luft zu Ferrosulfat oxydirt. Auch aus den Oxydsalzen wird durch Schwefelalkalien Eisensulfür gefällt, indem sie zunächst reducirt werden:



Oxydverbindungen des Eisens.

Ferrioxyd Fe_2O_3 , Eisenoxyd oder Eisensesquioxyd, findet sich in der Natur in dunkelgrauen, metallglänzenden, rhomboëdrischen Prismen krystallisirt als Eisenglanz; in dichten Massen

bildet es den sehr verbreiteten Rotheisenstein. Es entsteht beim Glühen der Sauerstoffverbindungen des Eisens an der Luft und wird im Grossen durch Glühen von Eisenvitriol erhalten. Es bildet dann ein dunkelrothes Pulver (*Colcothar* oder *caput mortuum*) und findet als Anstrichfarbe und zum Poliren von Glas Anwendung.

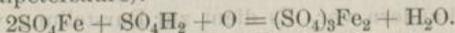
Ferrihydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, Eisenoxydhydrat, wird aus den Lösungen der Ferrisalze durch die Alkalien als voluminöser, rothbrauner Niederschlag gefällt. Der Niederschlag wird beim Kochen mit Wasser dichter, verliert Wasser und verwandelt sich in das Hydrat $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$. Aus ähnlichen Anhydrohydroxyden bestehen viele verbreitete Eisenerze, wie Gelbeisenstein (Raseneisenstein) $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$, Pyrrhosiderit $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ (isomorph mit Diaspor, S. 413), Brauneisenstein $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$.

Das frisch gefällte Ferrihydroxyd löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid oder Ferriacetat. Unterwirft man diese Lösung der Dialyse (S. 269), so diffundirt das Eisensalz und hinterbleibt eine reine wässrige Lösung von Ferrihydroxyd. Aus dieser Lösung wird durch geringe Mengen von Alkalien oder Säuren alles Ferrihydroxyd als Gallerte gefällt.

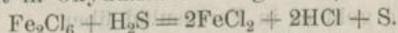
Ferroferrioxyd $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, Eisenoxydoxydul, findet sich in schwarzen regulären Octäedern krystallisirt als **Magnet-eisenstein**, der in Schweden, Norwegen und am Ural in grossen Massen vorkommt. Künstlich erhält man es durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen (S. 474). Der Magneteisenstein bildet den natürlichen Magneten.

Das Ferrihydroxyd ist, ähnlich andern Sesquioxyden, nur eine schwache Base, die mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure und schwefliger Säure, keine Salze bildet (vgl. S. 415).

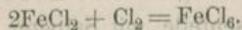
Die Eisenoxydsalze, auch Ferrisalze genannt, entstehen beim Auflösen von Ferrioxyd in Säuren und durch Oxydation der Oxydulsalze bei Gegenwart freier Säuren (am einfachsten mittelst Chlor oder Salpetersäure):



Sie besitzen meist eine gelbbraune Farbe. Durch Reductionsmittel werden sie leicht in Oxydulsalze übergeführt, z. B.:



Ferrichlorid Fe_2Cl_6 , Eisenchlorid. In wässriger Lösung wird es am besten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ferrochlorür erhalten:



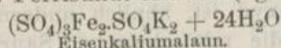
Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt das Hydrat $2\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ als eine gelbe krystallinische Masse, die in Wasser, Alko-

hol und Aether leicht löslich ist. Beim Erhitzen wird das Salz theilweise zersetzt; es entweicht Chlorwasserstoff und hinterbleibt ein Gemenge von Eisenoxyd und Eisenchlorid.

Wasserfreies Eisenchlorid wird durch Erwärmen von Eisen im Chlorstrom erhalten; es sublimirt in braungrünen, metallglänzenden, sechsseitigen Schuppen, die an der Luft zerfließen. Eisenchlorid siedet bei 280–285°; seine Dampfdichte entspricht zwischen 320 und 440° sehr nahe der Formel Fe_2Cl_6 (gefunden 10,5, berechnet 11,2); mit steigender Temperatur nimmt sie allmählich ab und entspricht bei 750° bis 1050° der einfachen Formel FeCl_3 . Der Dampf besteht jedoch wahrscheinlich nicht aus diesen Molekülen, da schon bei 440° eine Zersetzung in Eisenchlorür FeCl_2 und Chlor beginnt [Friedel u. Crafts, Berl. Ber. (1888) 21, Ref. 580]. Durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung aetherischer und alkoholischer Lösungen von Eisenchlorid wurde neuerdings die Molekularformel FeCl_3 gefunden (vergl. S. 312).

Lösungen von Eisenchlorid besitzen die Fähigkeit, grosse Mengen von Eisenoxydhydrat aufzunehmen. In den dunkel gefärbten derart entstehenden Flüssigkeiten sind Eisenoxychloride $n\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + m\text{Fe}_2\text{O}_3$ enthalten (*Liquor ferri oxychlorati*).

Ferrisulfat $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$, schwefelsaures Eisenoxyd, durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure erhalten, hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung als eine weisse Masse, die sich in Wasser allmählich mit rothbrauner Farbe löst. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet das Ferrisulfat Alaune (vgl. S. 416); z. B.:



Eisenkaliumalaun.

Ferriphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Fe}_2$ oder PO_4Fe wird aus den Ferrisalzen durch Natriumphosphat als weisser Niederschlag gefällt, der in Wasser und Essigsäure unlöslich ist.

Ferrisulfid FeS_2 , Zweifach-Schwefeleisen, kommt als Schwefelkies in gelben, metallglänzenden, regulären Octaëdern oder Pentagondodekaëdern vor. Es dient zur Darstellung von Schwefelsäure und von Eisenvitriol. Auch künstlich kann das Ferrisulfid auf verschiedene Weise erhalten werden. Beim starken Glühen im Wasserstoffstrome geht es in Ferrosulfid über.

Verbindungen der Eisensäure.

Schmilzt man Eisenfeile mit Salpeter oder leitet man Chlor durch Kalilauge, worin Ferrihydroxyd vertheilt ist, so bildet sich **Kaliumferrat** FeO_4K_2 , eisensaures Kalium, das aus der alkali-

sche
Kaliu
sich
bald
Sauer
Salze

für d
rigen
die C
die s
kaliu
 $\text{Fe}_2(\text{C}$
cyani
 FeCy_2
schie
Vertr
Salze
die C
werde
nimmt
beson
in der
wird l
werth
wir ü
Ferr
zu de
des E
den d
mittel

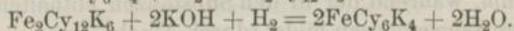
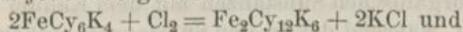
Aehn
Mang

bezeich

schen Lösung in dunkelrothen Prismen krystallisirt; sie sind mit Kaliumchromat und Kaliumsulfat isomorph. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser; die dunkelrothe Lösung zersetzt sich aber bald unter Ausscheidung von Ferrihydroxyd und Entwicklung von Sauerstoff. Die freie Eisensäure ist nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen freigemacht, sogleich zerfällt.

Cyanverbindungen des Eisens.

Das Eisen bildet mit der Cyangruppe (S. 267) eigenthümliche für das Gewerbe wichtige Verbindungen. Fügt man zu der wässrigen Lösung der Ferro- oder Ferrisalze Cyankalium, so werden die Cyanide $\text{Fe}(\text{CN})_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ als weisse Niederschläge gefällt, die sich an der Luft rasch zersetzen. In überschüssigem Cyankalium lösen sie sich zu den Doppelcyaniden, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$ und $\text{Fe}_2(\text{CN})_6 \cdot 6\text{KCN}$. Fügt man zu starken Lösungen dieser Doppelcyanide Säuren, so werden daraus die Wasserstoffverbindungen FeCy_6H_4 (= $\text{FeCy}_2 \cdot 4\text{HCy}$) bei $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{H}_6$ (= $\text{Fe}_2\text{Cy}_6 \cdot 6\text{HCy}$)* ausgeschieden, die gleich den Halogenwasserstoffen Säuren sind und bei Vertretung des Wasserstoffs durch Metalle Salze bilden. In diesen Salzen wie auch in den freien Säuren kann weder das Eisen noch die Cyangruppe durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden (das Eisen wird z. B. nicht durch Alkalien gefällt). Man nimmt daher in diesen Doppelcyaniden zusammengesetzte Gruppen besonderer Structur an, die sich wie die Halogene verhalten. Die in den Oxydulverbindungen enthaltene vierwerthige Gruppe FeCy_6 wird Ferrocyan, die in den Oxydverbindungen befindliche sechs- werthige Gruppe $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ (oder die dreierthige Gruppe FeCy_6 , da wir über die Molekulargrösse dieser Verbindungen nichts wissen) Ferricyan genannt. Die Ferrocyanverbindungen verhalten sich zu den Ferricyanverbindungen ganz wie die Oxydulverbindungen des Eisens zu den Oxydverbindungen; durch Oxydationsmittel werden die Ferrocyan- in Ferricyanverbindungen, durch Reductionsmittel diese in jene übergeführt:



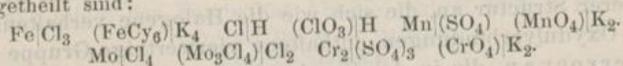
Aehnliche Doppelcyanide bilden ausser dem Eisen noch Kobalt, Mangan, Chrom und die Platinmetalle.

*) Die Cyangruppe CN wird gewöhnlich durch die Buchstaben Cy bezeichnet.

In den Ferro- und Ferricyanverbindungen müssen wir Metall-haltige Säureradicale annehmen, wie wir solche in den Chromaten, Manganaten, Permanganaten und in den eisensauren Salzen schon kennen gelernt haben. Auch Metall-haltige Radicale basischer Natur haben wir bereits angetroffen: die Radicale $(W_3Cl_4)^{II}$ und $(Mo_3Cl_4)^{II}$, die in den Verbindungen des Wolfram- und Molybdänchlorhydroxyds den Halogenen gegenüber die Rolle eines zweierthigen Metalls spielen (s. S. 455).

Die Verbindungen all dieser Radicale haben das Gemeinsame, dass darin das Metall des Radicals durch die Reagentien nicht mehr nachweisbar ist, wodurch man sonst das Metall aus seinen Salzlösungen ausfällen kann (Alkalihydrat und -carbonat, Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff u. s. w.). Dies gelingt erst wieder nach Zerstörung des Radicals. Sind die Radicale Halogen-haltig, so gilt das Gesagte auch für die Halogene. Dieses Verborgensein den sog. gewöhnlichen Reagentien gegenüber ist ein allgemeines Kennzeichen dafür, dass das Metall oder Halogen einem zusammengesetzten Radicale angehört und im Moleküle keine selbstständige Rolle spielt; oder — in der Ausdrucksweise der elektrolytischen Dissociationstheorie (s. S. 312) — dass in diesen Verbindungen das Metall (bez. Halogen) kein selbstständiges Ion ist, sondern einem zusammengesetzten Ion angehört.

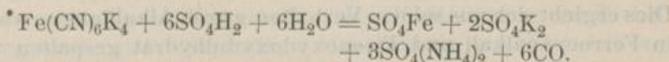
Wir dürfen demnach nicht von Reactionen eines Elementes, z. B. von denen des Eisens sprechen, wenn es sich um seinen Nachweis handelt. Wir müssen den Zustand oder die Verbindungsform angeben, wofür die Reactionen gelten sollen. Es giebt keine allgemeinen Reagentien und Reactionen auf Eisen, sondern nur solche auf metallisches Eisen, oder auf Eisenoxydul-, Eisenoxyd-, Ferrocyanverbindungen u. s. w.; keine allgemeinen Reactionen auf Chlor, sondern nur solche für freies Chlor, Chlorwasserstoff, Chlorsäure, Ueberchlorsäure u. s. w. — Reactionen der Ionen nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation. Dies soll durch folgende Formeln angedeutet werden, die durch den Strich in ihre Ionenarten getheilt sind:



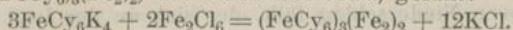
Ferrocyankalium FeCy_6K_4 , gelbes Blutlaugensalz, bildet sich bei der Einwirkung von Cyankalium auf Eisenverbindungen oder auf freies Eisen (in diesem Falle nimmt Sauerstoff der Luft oder aus dem Wasser an der Reaction theil). Im Grossen wird das Blutlaugensalz durch Glühen verkohlter, stickstoffhaltiger thierischer Substanzen (Blut, Horn, Lederabfälle etc.) mit Potasche und Eisen dargestellt. Hierbei verbindet sich zunächst der Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Substanzen mit dem Kalium der Potasche zu Cyankalium, während der in den Substanzen enthaltene Schwefel mit dem Eisen Schwefeleisen bildet (durch Alkohol kann der Schmelze Cyankalium entzogen werden). Behandelt man nun die Schmelze mit Wasser, so entsteht durch Wechselwirkung von Cyankalium mit Schwefeleisen Ferrocyankalium, das durch Krystallisation gereinigt wird: $\text{FeS} + 6\text{KCy} = \text{FeCy}_6\text{K}_4 + \text{K}_2\text{S}$.

Das gelbe Blutlaugensalz krystallisirt aus Wasser mit $3\text{H}_2\text{O}$ in

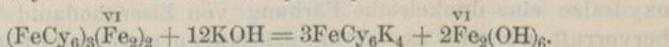
grossen, gelben, monoklinen Prismen, die sich in 3 bis 4 Theilen Wasser lösen. Bei 100° verlieren die Krystalle alles Krystallwasser und zerfallen in ein weisses Pulver. In der Rothglühhitze zerfällt das Blutlaugensalz in Cyankalium, Stickstoff und Kohlenstoffeisen (FeC₂). Erwärmt man das Salz mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht die Hälfte des Cyans als Cyanwasserstoff. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es nach folgender Gleichung zersetzt:



Fügt man zu der concentrirten Lösung von Ferrocyankalium starke Salzsäure, so scheidet sich **Ferrocyanwasserstoff** FeCy₆H₄ (S. 479) als weisses krystallinisches Pulver aus, das an der Luft rasch blau wird. Er ist eine Säure. Seine Salze mit den Alkali- und Erdalkalimetallen sind in Wasser leicht löslich; das Natriumsalz krystallisirt nur schwierig. Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich und werden durch doppelte Umsetzung erhalten. Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydsalzes Ferrocyankalium, so wird bei überschüssigem Eisenoxydsalz ein dunkelblauer Niederschlag Fe₇Cy₁₈ = (FeCy₆)₃(Fe₂)₂, das Berlinerblau, gefällt:

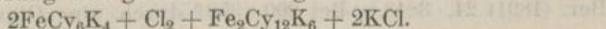


Das Berlinerblau wurde durch Zufall 1704 vom Farbenkünstler Diesbach in Berlin entdeckt; es ist das Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure (ferrocyanwasserstoffsäures Eisenoxyd, Ferriferrocyanid); erwärmt man es mit Kali- oder Natronlauge, so wird es in Ferrocyankalium und Ferrihydroxyd zersetzt:



In den Lösungen von Kupferoxydsalzen bringt Ferrocyankalium einen rothbraunen Niederschlag von FeCy₆Cu₂ hervor.

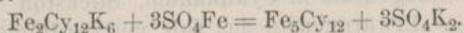
Durch Oxydationsmittel geht das Ferrocyankalium in **Ferricyankalium** oder rothes Blutlaugensalz Fe₂Cy₁₂K₆ über. Am bequemsten erreicht man die Ueberführung durch Einleiten von Chlor in die Lösung von gelbem Blutlaugensalz:



Hierbei wird die Ferrocyangruppe FeCy₆ in die Ferricyangruppe Fe₂Cy₁₂ (S. 479) übergeführt.

Das rothe Blutlaugensalz krystallisirt aus Wasser in rothen rhombischen Prismen. Concentrirte Salzsäure fällt aus der Lösung **Ferricyanwasserstoff** Fe₂Cy₁₂H₆, der sich leicht zersetzt.

Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydulsalzes Ferricyankalium, so wird ein dunkelblauer Niederschlag gefällt, $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{Fe}_3$, der dem Berlinerblau sehr ähnlich ist und Turnbull's Blau genannt wird:



Das Turnbull's Blau ist nicht das Eisenoxydulsalz des Ferricyanwasserstoffs, sondern leitet sich, wie das Berliner Blau, vom Ferrocyanwasserstoff ab; es ist ferrocyanwasserstoffsäures Eisenoxydoxydul. Dies ergibt sich aus seinem Verhalten gegen Alkalilauge, wodurch es in Ferrocyanalkali und Eisenoxydoxydulhydrat gespalten wird.

Demnach müssen wir annehmen, dass bei der Fällung das Ferricyankalium durch einen Theil des Eisenoxydulsalzes zu Ferrocyankalium reducirt wird, der dabei selbst in Eisenoxydsalz übergeht. Turnbull's Blau ist der wesentliche Bestandtheil vom käuflichen Berlinerblau, das ausserdem noch, da es aus unreinen Materialien dargestellt wird, Ferriferrocyanid $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ enthält. Vorwiegend aus dem zuletzt genannten besteht das Pariser Blau. In den Eisenoxydsalzen bringt Ferricyankalium keinen Niederschlag hervor. Das Ferrocyankalium dagegen giebt mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau, während es aus Eisenoxydulsalzen einen bläulich weissen Niederschlag fällt, der sich an der Luft sehr bald blau färbt.

Durch diese Reactionen können die Oxydsalze des Eisens leicht von den Oxydulsalzen unterschieden werden. Ebenso durch ihr Verhalten gegen Rhodankalium (eine in der organischen Chemie zu betrachtende Verbindung CNSK), das in den Lösungen der Eisenoxydsalze eine dunkelrothe Färbung von Eisenrhodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ hervorruft, während es Oxydulsalzlösungen unverändert lässt.

Mit Kohlenoxyd verbindet sich das Eisen nach neueren Versuchen ebenso wie das Nickel (s. S. 259) zu einer flüchtigen gasförmigen Verbindung, dem **Eisenkohlenoxyd** [Mond u. Quinke, Berl. Ber. (1891) 24, 2248; Berthelot, Compt. rend. (1891) 112, 1343], das seiner Zusammensetzung nach wahrscheinlich **Eisentetracarbonyl** $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ist. Diese Verbindung bildet sich, wenn Kohlenoxyd über sehr fein vertheiltes Eisen bei 40–80° oder unter einem Druck von 8 Atmosphären geleitet wird. [Roscoe u. Scudder, Berl. Ber. (1891) 24, 3843.] Bei 200–350° durch eine Glasröhre geleitet, zersetzt sich Eisenkohlenoxyd unter Bildung eines Eisenspiegels.

Neuerdings ist auch Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Eisenheptacarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ dargestellt worden. Das erste ist eine gelbe, bei 103° siedende Flüssigkeit, aus der sich im Licht das zweite in goldfarbigen Krystallen unter Entwicklung von Kohlenoxyd absetzt.

2. Nickel.

Ni = 58,7*).

Im gediegenen Zustande findet sich das Nickel in Meteorsteinen; seine wichtigsten Erze waren das KupfERNickel NiAs und der Nickelglanz $\text{NiS}_2 \cdot \text{NiAs}_2$ (der dem Kobaltglanz analog zusammengesetzt ist). Diese Arsenerze spielen aber keine bedeutende Rolle mehr in der Nickelindustrie. Die Haupterze zur Nickelgewinnung sind jetzt nickelhaltige Magnetkiese und Nickelsilicate (Canada, Norwegen). Unter den Silicaten ist der Garnierit, ein neucaledonisches Mineral, das auch Silicate von Eisen, Calcium und Magnesium enthält, hervorzuheben. In seinen Erzen wird das Nickel gewöhnlich vom Kobalt begleitet, wie auch umgekehrt Kobalt meistens vom Nickel begleitet wird. Die Abscheidung des Nickels aus seinen Erzen, wie auch aus der Kobaltspeise (S. 485) ist sehr verschiedenartig. Im Handel kommt das Nickel in würfelähnlichen Stücken vor; sie enthalten ausser Nickel stets Kupfer, Wismuth und andere Metalle. Zur Gewinnung chemisch reinen Nickels glüht man sein oxalsaures Salz im Wasserstoffstrom.

Das Nickel ist fast silberweiss, stark glänzend und sehr zähe. Das specif. Gewicht des reducirten Nickels beträgt 9,1, das des geschmolzenen 8,8. Es schmilzt etwas leichter als das Eisen und wird wie dieses vom Magneten angezogen. An der Luft verändert sich das Nickel nicht; in Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich nur schwierig, sehr leicht aber in Salpetersäure.

Das Nickel bildet vorherrschend Oxydulverbindungen der Form NiX_2 ; das Nickeloxyd Ni_2O_3 verhält sich wie ein Hyperoxyd und bildet keine ihm entsprechende Salze (s. S. 468).

Nickelhydroxyd Ni(OH)_2 wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Alkalien als hellgrüner Niederschlag gefällt, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. Beim Erhitzen geht es in graues Nickeloxdul NiO über.

Nickelchlorür NiCl_2 krystallisirt mit $6\text{H}_2\text{O}$ in grünen monoklinen Prismen, die beim Erhitzen Wasser verlieren und gelb werden.

Nickelcyanür Ni(CN)_2 wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Cyankalium als grünlicher Niederschlag gefällt, der in überschüssigem Cyankalium löslich ist. Aus der Lösung krystallisirt das

*) Nach neuen Bestimmungen von Cl. Winkler müssen $\text{Ni} = 58,71$ und $\text{Co} = 59,36$ als die wirklichen Atomgewichte von Nickel und Kobalt angesehen werden. Vergl. Zeitschrift f. anorg. Chem. 8 (1894) 1.

Doppelcyanid $\text{NiCy}_2 \cdot 2\text{KCy} + \text{H}_2\text{O}$, das durch Säuren leicht zerlegt wird. Cyanverbindungen, die den zusammengesetzten Cyaniden des Eisens und Kobalts entsprechen, sind vom Nickel nicht bekannt.

Nickelsulfat $\text{SO}_4\text{Ni} + 7\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in grünen, rhombischen Prismen, ist mit den Sulfaten der Metalle der Magnesiumgruppe isomorph und bildet analoge Doppelsalze.

Nickelsulfür NiS wird aus den Nickelsalzen durch Schwefelalkalien als schwarzer Niederschlag gefällt.

Nickeloxyd Ni_2O_3 und das **Hydroxyd** $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$ sind den entsprechenden Kobaltverbindungen ganz ähnlich; beim Erwärmen mit Salzsäure entwickeln sie Chlor.

Ueber **Nickeltetracarbonyl** $\text{Ni}(\text{CO})_4$ vergl. S. 264 u. 482.

Das Nickel wird zu einigen Legirungen verwandt. Das Argentan oder Neusilber besteht gewöhnlich aus 50% Kupfer, 25% Nickel und 25% Zink. Je mehr in der Legirung Nickel enthalten ist, um so weisser, härter und politurfähiger erscheint sie. Von grosser technischer Bedeutung versprechen Eisen-Nickel-Legirungen zu werden (Nickelstahl). Die deutschen Nickelmünzen bestehen aus 75% Kupfer und 25% Nickel. Eiserner Gegenstände pflegt man gegenwärtig, um sie vor dem Rosten zu schützen und um ihnen eine schöne weisse Oberfläche zu geben, mit einer Nickelschicht zu überziehen. Die Vernickelung geschieht auf galvanoplastischem Wege oder durch Kochen der Eisenwaaren in einer Lösung von Zinkchlorid und Nickelsulfat. Zur galvanischen Vernickelung wendet man gewöhnlich die Lösung des Doppelsalzes von Nickelsulfat mit Ammoniumsulfat an; die positive Elektrode besteht aus einer reinen Nickelplatte, während der zu vernickelnde Gegenstand die negative Elektrode bildet.

3. Kobalt.

$\text{Co} = 59,3.$

Das Kobalt findet sich in der Natur hauptsächlich als Speiskobalt CoAs_2 und als Glanzkobalt $\text{CoS}_2 \cdot \text{CoAs}_2$.

Das metallische Kobalt wird durch Glühen von Kobaltoxydul mit Kohle oder im Wasserstoffstrom erhalten. Es besitzt eine röthlichweisse Farbe und starken Glanz, ist sehr zähe und schwer schmelzbar; sein specif. Gew. beträgt 8,5. Es wird vom Magneten angezogen, aber etwas schwächer als das Eisen. An der Luft und durch Wasser wird das Kobalt nicht verändert. Durch Salzsäure

und Schwefelsäure wird es nur schwierig angegriffen; Salpetersäure löst es leicht zu Kobaltonitrat.

Das Kobalt bildet vorherrschend Verbindungen der Form CoX_2 , die Oxydul- oder Cobaltverbindungen genannt werden (S. 468). Sie sind sehr beständig und meist mit den entsprechenden Eisenoxydulverbindungen isomorph. Die wasserhaltigen Oxydulsalze sind röthlich gefärbt, die wasserfreien dagegen blau.

Oxydulverbindungen des Kobalts.

Kobaltchlorür CoCl_2 , durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten, krystallisirt mit $6\text{H}_2\text{O}$ in rothen monoklinen Prismen. Beim Erwärmen verliert das wasserhaltige Salz Wasser und geht in blaues wasserfreies Salz über. Schreibt man mit der Lösung des Salzes auf Papier, so sind die blassröthlichen Schriftzüge fast unsichtbar, beim Erwärmen aber treten sie deutlich blau hervor (sympathetische Tinte).

Kobaltohydroxyd Co(OH)_2 wird durch Alkalien aus der heissen Lösung der Oxydulsalze als röthlicher Niederschlag gefällt, der an der Luft durch Oxydation sich braun färbt; aus kalten Lösungen werden basische Salze gefällt, die sich im Ueberschuss des Alkalis, bei Anwendung conc. Laugen, mit blauer Farbe lösen. Bei Luftabschluss erhitzt geht das Hydroxyd in grünes Kobaltoxydul CoO über.

Kobaltosulfat $\text{SO}_4\text{Co} + 7\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in dunkelrothen monoklinen Prismen; aus einer erwärmten Lösung scheidet sich das Hydrat $\text{SO}_4\text{Co} + 6\text{H}_2\text{O}$ aus. Es ist mit Ferrosulfat isomorph und bildet gleich ihm mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze (s. S. 475).

Kobaltonitrat $(\text{NO}_3)_2\text{Co} + 6\text{H}_2\text{O}$ bildet rothe, an der Luft zerfliessliche Prismen.

Kobaltsulfür CoS wird durch Schwefelalkalien aus den neutralen Lösungen der Kobaltsalze als schwarzer Niederschlag gefällt, der durch verdünnte Säuren nicht gelöst wird.

Kobaltsilicate. Schmilzt man eine Kobaltverbindung mit Glas, so wird dieses dunkelblau gefärbt und bildet fein gestossen ein blaues Pulver, das unter dem Namen Smalte als Farbe Anwendung findet.

Im Grossen gewinnt man die Smalte durch Schmelzen von Kobalterzen mit Potasche und Quarz, wobei das Kobalt mit Siliciumdioxid und Kali ein Silicat (die Smalte) bildet, während die übrigen das Kobalt in seinen Erzen begleitenden Metalle, wie Wismuth, Arsen und namentlich

Nickel, sich als metallischer Regulus abscheiden; dieser wird Kobaltspäße genannt und dient zur Darstellung von Nickel.

Glüht man Kobaltsalze mit Thonerde, so erhält man eine dunkelblaue Masse — das Kobaltultramarin oder Thenard's Blau. Durch Glühen von Kobaltoxyden mit Zinkoxyden wird eine grüne Farbe, der sog. grüne Zinnober gewonnen.

Oxydverbindungen des Kobalts.

Kobaltoxyd Co_2O_3 hinterbleibt beim Glühen von Kobaltonitrat als schwarzes Pulver, das in der Rothglut in Kobaltoxydoxydul Co_3O_4 , in der Weissglut aber in Kobaltoxydul übergeht. Das Hydroxyd $\text{Co}_2(\text{OH})_6$ scheidet sich als dunkelbraunes Pulver aus, wenn man in die mit Natronlauge versetzte Lösung eines Kobaltoxydulsalzes Chlor einleitet.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxyd und Hydroxyd wird unter Entwicklung von Sauerstoff das Oxydulsalz gebildet. Mit Salzsäure erwärmt entwickeln sie Chlor: $\text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{CoCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$. In verdünnter, kalter Salzsäure aber löst sich das Kobalthydroxyd fast ohne Chlorentwicklung; in der Lösung ist wahrscheinlich Kobaltchlorid Co_2Cl_6 enthalten, das sich aber beim Verdunsten in Kobaltchlorid und Chlor zersetzt.

Kobaltoxydoxydul $\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$, dem Magneteseisenstein Fe_3O_4 entsprechend, entsteht beim Glühen der Sauerstoffverbindungen des Kobalts; es ist ein schwarzes Pulver.

Von Sauerstoffsalzen des Kobaltoxyds kennt man nur einige Doppelsalze, worunter das Kobaltkaliumnitrit (Fischer's Salz) bemerkenswerth ist. Fügt man zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines Kobaltoxydulsalzes Kaliumnitrit (NO_2K), so entwickelt sich Stickoxyd und nach einiger Zeit scheidet sich das Doppelsalz $(\text{NO}_2)_3\text{Co} \cdot 3\text{NO}_2\text{K} + n\text{H}_2\text{O}$ als gelbes krystallinisches Pulver aus. Diese Reaction ist für das Kobalt sehr kennzeichnend und dient zu seiner Trennung vom Nickel.

Kobaltaminverbindungen. Das Kobalt vermag mit Ammoniak eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen zu bilden, worin es in der Oxydstufe enthalten ist; der chemische Bau dieser Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt. Fügt man zu der Lösung von Kobaltchlorür (CoCl_2) Ammoniak, so löst sich das zunächst gefällte Hydroxydul im überschüssigen Ammoniak wieder auf. Lässt man diese Lösung an der Luft stehen, so geht ihre anfangs braune Farbe allmählich in eine rothe über. Fügt man dann zu der Lösung concentrirte Salzsäure, so wird ein ziegelrothes krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ge-

fällt, das Roseokobaltchlorid. Kocht man aber die rothe Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich ein rothes Pulver — das Purpureokobaltchlorid $\text{Co}_2\text{Cl}_7 \cdot 10\text{NH}_3$ aus. Wenn die ammoniakalische rothe Lösung viel Salmiak enthält, so wird durch Salzsäure eine gelbbraune Verbindung — das Luteokobaltchlorid $\text{Co}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{NH}_3$ gefällt. In diesen Verbindungen müssen wir zusammengesetzte basische Radicale annehmen, die zugleich Kobalt, Halogen und Ammoniak enthalten (vergl. S. 496).

Aehnliche Verbindungen bilden auch andere Salze des Kobalts, wie das Sulfat und Nitrat, z. B. $\text{Co}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 10\text{NH}_3$ — Roseokobaltnitrat.

Cyanverbindungen des Kobalts. In den Oxydulsalzen des Kobalts bringt Cyankalium einen hellbraunen Niederschlag von Kobaltocyanid $\text{Co}(\text{CN})_2$ hervor, der sich in überschüssigem Cyankalium auflöst. Die Lösung absorbiert an der Luft Sauerstoff und bildet Kobaltcyankalium $\text{Co}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6$, das sich dem Ferricyankalium $\text{Fe}_3(\text{CN})_{12}\text{K}_6$ ähnlich verhält. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt das Kobaltcyankalium in farblosen, rhombischen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Schwefelsäure fällt aus der concentrirten Lösung Kobaltcyanwasserstoff $\text{Co}_2\text{Cy}_{12}\text{H}_6$, der in Nadeln krystallisirt.

Gruppe der Platinmetalle.

Zu den Platinmetallen rechnet man ausser dem Platin noch Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium, die das Platin fast stets in seinen Erzen begleiten. Wir sahen, dass diese Metalle in zwei Gruppen zerfallen (S. 467): in die Gruppe der leichten Platinmetalle und die Gruppe der schweren Platinmetalle, die das höhere Atomgewicht und grössere specifische Gewicht besitzen:

	Ru 101,4	Rh 102,7	Pd 106
Specif. Gewicht	„ 12,3	„ 12,1	„ 11,5
Atomvolum	„ 8,3	„ 8,6	„ 9,1
	Os 190,3	Ir 192,5	Pt 194,3
Specif. Gewicht	„ 22,48	„ 22,4	„ 21,5
Atomvolum	„ 8,4	„ 8,6	„ 9,0.

Diese Metalle verhalten sich ähnlich zu einander wie die Metalle der Eisengruppe und zeigen auch mit deren entsprechenden Gliedern in chemischen und physikalischen Eigenschaften eine grosse Analogie (vergl. S. 467). Gleich dem Eisen sind Osmium und Ruthenium sehr schwer schmelzbar und oxydiren sich leicht an der Luft. Palladium und Platin dagegen sind, wie das Kobalt, leichter schmelzbar und werden durch Sauerstoff nicht oxydirt. In chemischer Beziehung äussern Osmium und Ruthenium, gleich dem Eisen, eine zugleich metalloïde Natur, indem ihre höchsten Sauerstoffverbindungen Säuren bilden. Ihre Verbindungen zeigen vollen Parallelismus mit den Eisenverbindungen:

II OsO	III Os ₂ O ₃	IV OsO ₂	VI (OsO ₃)
Osmium- oxydul	Osmium- oxyd	Osmium- dioxyd	Osmium- trioxyd
RuO	Ru ₂ O ₃	RuO ₂	(RuO ₃)
Ruthenium- oxydul	Ruthenium- oxyd	Ruthenium- dioxyd	Ruthenium- trioxyd.

Die Säureanhydride OsO₃ und RuO₃ sind nicht bekannt, wohl aber die von den entsprechenden Säuren OsO₄H₂ (Osmiumsäure) und RuO₄H₂ (Rutheniumsäure) abstammenden Salze. Ausserdem weisen Osmium und Ruthenium eine noch höhere Oxydationsstufe auf, OsO₄ (Ueberosmiumsäure-anhydrid) und RuO₄ (Ueberrutheniumsäure-anhydrid), die beim Eisen nicht bekannt ist. In ihr erscheinen diese Metalle achtwertig; indessen geben diese Oxyde keine entsprechenden Säuren oder Salze.

Rhodium und Iridium bilden, gleich dem Nickel, keine säureartigen Verbindungen. Ihre Verbindungen entsprechen den Formen:

II RhO	III Rh ₂ O ₃	IV RhO ₂
Rhodium- oxydul	Rhodium- oxyd	Rhodium- dioxyd.

Die Sesquioxydverbindungen sind die beständigeren.

Palladium und Platin endlich sind mehr basischer Natur, indem ihre Oxydulverbindungen PdX₂ und PtX₂ verhältnissmässig beständiger sind, als die Oxydverbindungen PdX₄ und PtX₄. Das Palladium vermag ausserdem noch ein niedrigeres Oxyd, das Palladiumsuboxyd Pd₂O zu bilden, wodurch es sich dem Silber nähert.

Die Platinmetalle finden sich fast ausschliesslich in gediegenem Zustande in dem sog. Platinerze, das meistens in kleinen metallischen Körnern im angeschwemmten Sande einiger Gegenden (in Kalifornien, Australien, auf der Insel Sumatra und namentlich am Ural) vorkommt. Man gewinnt das Platinerz, ähnlich wie das Gold, durch Schlämmen des platinführenden Sandes mit Wasser, wobei die leichteren erdigen Theile hinweggeführt werden. Das Platinerz enthält gewöhnlich 50—80% Platin, ausserdem Palladium (bis zu 2%), Iridium (bis zu 7%), Osmium (1½%) und Ruthenium (1½%), und meist noch verschiedene andere Metalle, wie Gold, Kupfer, Eisen.

Die Trennung der Platinmetalle wird gewöhnlich in folgender Weise ausgeführt. Durch verdünntes Königswasser wird zuerst dem Erze das Gold entzogen. Alsdann wird es mit concentrirtem Königswasser behandelt, wobei Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und ein Theil des Iridiums gelöst werden; es hinterbleiben metallische Körner oder Blättchen einer Legirung

vor
wird
als L
erhä
(Pla
bent
Lösu
Eisen
Tren

schli
geg
bark
Plati

dem
Osmi
halt
stand

Farbe
pulver
Oxyde
nigsw
peter

chlor
quie
halten
fließt.
Doppel
in Dop

Di o x
schwar

kung
leicht

Jahre
1889,

von Osmium mit Iridium (der Platinrückstand). Zu der Lösung wird sodann Chlorammonium gefügt, wodurch Platin und Iridium als Doppelchloride gefällt werden. Durch Glühen des Niederschlages erhält man eine schwammige Masse von Iridium-haltigem Platin (Platinschwamm), die direct zur Anfertigung von Platingefässen benutzt wird. Die von den unlöslichen Doppelchloriden abfiltrirte Lösung enthält Palladium, Rhodium und Ruthenium, welche durch Eisen als ein metallisches Pulver gefällt werden; ihre weitere Trennung wird dann nach verschiedenen Methoden bewerkstelligt.

Zur Herstellung von Platingegenständen diente früher ausschliesslich der Platinschwamm; er wurde in Formen gepresst, dann geglüht und ausgehämert. Gegenwärtig benutzt man die Schmelzbarkeit des Platins im Knallgasgebläse und giesst das geschmolzene Platin in Formen.

Vermittelst des Knallgasgebläses lässt sich auch direct aus dem Platinerz Iridium- und Rhodium-haltiges Platin ausschmelzen; Osmium und Ruthenium verbrennen hierbei grösstentheils. Ein Gehalt von Iridium und Rhodium macht das Platin härter und widerstandsfähiger gegen viele Reagentien.

Ruthenium und Osmium.

Ru = 101,4 Os = 190,3*).

Das Ruthenium, 1845 von Claus entdeckt, besitzt eine stahlgraue Farbe; es ist hart, brüchig und sehr schwer schmelzbar (gegen 1800^o). In pulverförmigem Zustande oxydirt es sich beim Glühen an der Luft zu den Oxyden RuO, Ru₂O₃ und RuO₂. In Säuren ist es unlöslich; durch Königswasser wird es nur schwierig gelöst. Mit Kaliumhydroxyd und Salpeter geschmolzen, bildet es rutheniumsaurer Kalium RuO₄K₂.

Erhitzt man Ruthenium in Chlorgas, so entsteht Rutheniumdichlorid RuCl₂, als ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver. Das Sesquichlorid Ru₂Cl₆ wird durch Auflösen von Ru₂(OH)₆ in Salzsäure erhalten und bildet eine gelbe krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst. Mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es krystallinische Doppelchloride, wie Ru₂Cl₆.2KCl. Das Tetrachlorid RuCl₄ ist nur in Doppelsalzen bekannt.

Rutheniumoxydul RuO, das Sesquioxid Ru₂O₃ und das Dioxyd RuO₂ entstehen beim Glühen von Ruthenium an der Luft als schwarze Pulver, die in Säuren unlöslich sind.

Die Hydroxyde Ru₂(OH)₆ und Ru(OH)₄ entstehen durch Einwirkung der Alkalien auf die entsprechenden Chloride und sind in Säuren leicht löslich.

*) Vergl. Seite 282. Das Atomgewicht des Rutheniums ist im Jahre 1889 von A. Joly neu bestimmt worden [Jahresber. der Chemie 1889, 121].

Rutheniumsäure RuO_4H_2 ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz RuO_4K_2 erhält man durch Schmelzen von Ruthenium mit Kaliumoxydhydrat und Salpeter, oder indem man Rutheniumtetroxyd (s. u.) mit verdünnter Kalilauge so lange auf 60° erwärmt, bis die Sauerstoffentwicklung aufhört: $\text{RuO}_4 + 2\text{KHO} = \text{RuO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Es krystallisirt in schwarzen, grün glänzenden Prismen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltend. An der Luft zieht es mit Begierde Feuchtigkeit und Kohlensäure an. Seine tief orangerothe verdünnte wässerige Lösung färbt sich an der Luft allmählich grün unter Bildung von überrutheniumsaurem Salz. Gleichzeitig scheidet sich ein schwarzes Oxyd von der Zusammensetzung Ru_2O_5 ab. Dieselbe Zersetzung erleidet es, nur noch schneller, durch Einwirkung von Kohlensäure, verdünnten Säuren, Chlor oder Brom. Das rutheniumsaure Kalium verhält sich demnach ganz ähnlich wie das mangansaure (s. S. 465). — Rutheniumtetroxyd RuO_4 (Überrutheniumsäure) entsteht neben Rutheniumdioxyd beim Rösten von Ruthenium im Sauerstoffstrom über 1000° , oder durch Einleiten von Chlor in eine concentrirte Lösung von Kaliumrutheniat. Letzten Falls verflüchtigt es sich und kann in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Es besteht aus einer goldgelben, krystallinischen Masse, die bei $25,5^\circ$, also bereits in der Hand, zu einer tief orangeroth gefärbten Flüssigkeit schmilzt. Es sublimirt sehr leicht in grossen, gelben, durchsichtigen Krystallen mit orange gelbem Reflex. Bei gewöhnlichem Druck siedet es noch nicht bei 106° ; bei 108° zersetzt es sich unter Flammerscheinung und Explosion. Bei vermindertem Druck lässt es sich unzersetzt vergasen; seine Dampflichte entspricht alsdann der Formel RuO_4 . Rutheniumtetroxyd löst sich langsam mit goldgelber Farbe in Wasser, ohne jedoch ein Hydrat zu bilden. Aus dieser Lösung scheiden sich bald schwarze Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung ab. — Überrutheniumsaures Kalium RuO_4K wird durch Eintragen des Tetroxyds in Kalilauge neben dem löslicheren rutheniumsauren Kalium erhalten. Es krystallisirt in schwarzen, metall glänzenden Octaëdern, die sich in Wasser mit tiefgrüner Farbe lösen [vergl. Debray und Joly, Jahresber. der Chemie für 1888, 669, 672].

Das Osmium ist dem Ruthenium sehr ähnlich. Es ist selbst im Knallgasgebläse nicht schmelzbar, sondern sintert nur etwas zusammen; nach Violle schmilzt es bei 2500° . Es ist streng flüssiger als alle anderen Metalle der Platingruppe, aber am leichtesten oxydirbar. Das dichte Osmium ist der specifisch schwerste Körper (spec. Gew. 22,48) und auch in Königswasser unlöslich. Als feines Pulver verbrennt es beim Glühen an der Luft zu Osmiumtetroxyd OsO_4 . Auch durch Salpetersäure und Königswasser wird es zu Ueberosmiumsäureanhydrid oxydirt.

Die Verbindungen OsCl_2 und OsO , Os_2Cl_6 und Os_2O_3 , OsO_2 und OsCl_4 sind den entsprechenden Verbindungen des Rutheniums sehr ähnlich. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter entsteht osmiumsaures Kalium OsO_4K_2 , das aus der wässerigen Lösung mit $2\text{H}_2\text{O}$ in dunkelvioletten Octaëdern krystallisirt.

Die beständigste und sehr charakteristische Verbindung des Osmiums ist das Osmiumtetroxyd OsO_4 (Ueberosmiumsäureanhydrid, auch Osmiumsäure), das durch Glühen von Osmium an der Luft oder durch Einwirkung von Chlor auf Osmium bei Gegenwart von Wasser erhalten wird. Es krystallisirt in grossen farblosen Prismen, die etwas unter 100° schmel-

zen und bei etwas höherer Temperatur destilliren. Es besitzt einen sehr scharfen durchdringenden Geruch, der dem des Chlorschwefels ähnlich ist. In Wasser löst es sich langsam aber reichlich; die Lösung reagirt nicht sauer. Reducirende Substanzen scheiden daraus pulverförmiges Osmium ab; hierauf beruht seine Anwendung in der Mikroskopie.

Weder OsO_4 noch RuO_4 geben entsprechende Salze.

Rhodium und Iridium.

Rh = 102,7 Ir = 192,5*.)

Rhodium und Iridium besitzen eine weissere Farbe und sind etwas leichter schmelzbar als Ruthenium und Osmium (Iridium schmilzt bei 1950°). In reinem Zustande werden sie von Säuren oder Königswasser nicht angegriffen; mit Platin legirt lösen sie sich aber in Königswasser auf.

Das Rhodium bildet drei Oxyde RhO , Rh_2O_3 und RhO_2 , wovon Rh_2O_3 mit Säuren Salze giebt. RhO_2 entsteht beim Glühen von Rhodium mit Salpeter.

Von den Chloriden des Rhodiums ist nur Rh_2Cl_6 bekannt. Es entsteht beim Erhitzen von Rhodium in Chlorgas als eine braunrothe Masse und bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle gut krystallisirende, rothgefärbte Doppelsalze.

Das Iridium bildet ganz ähnliche Verbindungen: IrO , Ir_2O_3 , IrO_2 und IrCl_2 , Ir_2Cl_6 , IrCl_4 . Das Sesquichlorid Ir_2Cl_6 , durch Glühen von Iridium in Chlorgas erhalten, stellt eine olivengrüne, krystallinische Masse dar, die in Wasser und Säuren unlöslich ist. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze, z. B. $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$, die sich aus Wasser in grünen oder braunen Krystallen ausscheiden. Sie entstehen durch Einwirkung von schwefeliger Säure auf die Doppelsalze von Iridiumtetrachlorid.

Iridiumtetrachlorid IrCl_4 entsteht beim Auflösen von Iridium oder dessen Oxyden in Königswasser und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als eine schwarze Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Fügt man zu der rothen Lösung Chlorkalium oder Chlorammonium, so werden röthlichschwarze Doppelchloride gefällt, z. B. $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, die mit den Doppelchloriden des Platins isomorph sind. Aus der siedenden Lösung des Tetrachlorids wird durch Kalilauge das Oxydhydrat $\text{Ir}(\text{OH})_4$ gefällt.

Palladium.

Pd = 106.

Das Palladium findet sich ausser im Platinerz auch mit Gold legirt (in Brasilien) und in einigen selenhaltigen Erzen (im Harz). Es hat eine silberweisse Farbe und ist etwas leichter schmelzbar (gegen 1400°) als Platin. In feinzerteiltem Zustande löst es sich

*) Die Atomgewichte dieser Elemente wurden von Seubert neu bestimmt; vgl. S. 282; ferner Ann. Chem. (1890) 260, 314.

beim Kochen in concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Beim Glühen an der Luft wird es anfangs durch Oxydation matt, bei höherer Temperatur wird jedoch die Oberfläche wieder metallisch.

Das Palladium besitzt, ähnlich einigen anderen Metallen (wie Platin und Silber), aber in weit höherem Grade, die Eigenschaft Wasserstoffgas zu absorbiren (Occlusion). Frisch ausgeglühtes Palladiumblech absorbirt schon bei gew. Temperatur gegen 370, bei $90-100^{\circ}$ gegen 650 Volumen Wasserstoff. Eine noch stärkere Absorption erzielt man sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur in folgender Weise. Man zersetzt Wasser durch den galvanischen Strom, indem man als negative Elektrode ein Palladiumblech anwendet. Der freiwerdende Wasserstoff wird dann vom Palladium aufgenommen (bis zu 960 Volumen); hierbei dehnt sich das Palladium aus (um $\frac{1}{10}$ seines Volums) und wird specifisch leichter, behält aber ganz das metallische Aussehen. Nach Untersuchungen von Debray bildet sich hierbei die Verbindung Pd_4H_2 , die Wasserstoff gelöst enthält und sich ganz wie eine Legirung verhält (vgl. S. 47). Das mit Wasserstoff beladene Palladium bleibt an der Luft und im Vacuum meist unverändert; zuweilen aber erhitzt es sich an der Luft, indem der Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird. Das Gleiche findet beim Erhitzen von Palladiumwasserstoff auf 100° statt; im Vacuum entweicht bei dieser Temperatur aller Wasserstoff gasförmig. Der Palladiumwasserstoff wirkt stark reducirend, ähnlich wie nascirender Wasserstoff. So werden Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen reducirt. Chlor und Jod werden in wässriger Lösung in Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoff-Säure verwandelt.

Noch leichter als durch dichtes Palladium wird Wasserstoff durch Palladiumschwarz aufgenommen (bei 100° gegen 980 Vol.), das durch Reduction oder Elektrolyse von Palladiumchloridlösung erhalten wird. Erhitzt man Palladiumschwamm an der Luft bis die weisse metallische Farbe durch die oberflächliche Bildung einer Palladiumoxydulschicht in Schwarz übergegangen, so absorbirt es Wasserstoff sehr energisch schon bei gew. Temperatur unter theilweiser Oxydation zu Wasser.

Bringt man Palladiumblech oder -Schwamm in die Flamme einer Spirituslampe, so beschlägt es mit Russ; es beruht dies darauf, dass Palladium den Kohlenwasserstoffverbindungen der Flamme Wasserstoff entzieht, wodurch Kohlenstoff frei wird.

Das Palladium bildet zwei Reihen von Verbindungen: die Oxydulverbindungen PdX_2 und die Oxydverbindungen PdX_4 . Die ersten sind gut gekennzeichnet und sehr beständig.

Lösung
an d
es lei

durch
schla
löslic
von

des N
löst.
sub o

peter
 SO_4P
sind;

dium
Lösun
Chlor
rothe
Platin

besch
chemi
25, (1
Farbe
dig u
walze

Nach
Goldes
andere
das A
Krill's
S. 282

Palladiumchlorür PdCl_2 hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung von Palladium in Königswasser als eine braune Masse, die an der Luft zerfliesst. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es leicht lösliche, krystallinische Doppelsalze, z. B. $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$.

Palladiumjodür PdJ_2 wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Jodkalium als schwarzer, im Wasser ganz unlöslicher Niederschlag gefällt. Da Palladiumchlorür und -bromür in Wasser leicht löslich sind, dienen Palladiumoxydulsalzlösungen zum Nachweis von Jod- neben Brom- und Chlorwasserstoff.

Palladiumoxydul PdO hinterbleibt beim vorsichtigen Erhitzen des Nitrates als schwarzes Pulver, das sich in Säuren nur schwierig löst. Beim Glühen verliert es Sauerstoff und bildet Palladiumsuboxyd Pd_2O .

Durch Auflösen von Palladium in Schwefelsäure oder Salpetersäure erhält man die entsprechenden Salze. Das Sulfat $\text{SO}_4\text{Pd} + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet braune Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; durch viel Wasser wird es zersetzt.

Palladiumchlorid PdCl_4 bildet sich beim Auflösen von Palladium in Königswasser, zersetzt sich aber beim Verdampfen der Lösung in Palladiumchlorür und Chlor. Fügt man zu der Lösung Chlorkalium oder Chlorammonium, so krystallisiren schwerlösliche rothe Doppelchloride, die den entsprechenden Doppelchloriden des Platins gleichen.

Platin.

$\text{Pt} = 194,3^*)$.

Die Abscheidung des Platins aus dem Platinerz ist Seite 488 beschrieben worden [über die Herstellung und Beurtheilung von chemisch reinem Platin vergl. Mylius und Foerster, Berl. Ber. 25, (1893) 665]. Das metallische Platin besitzt eine grauweiße Farbe und das specif. Gewicht 21,4. Es ist sehr zähe und geschmeidig und lässt sich in sehr dünnen Draht ausziehen und zu Blech walzen. In starker Hitze erweicht es ohne zu schmelzen und lässt

*) Das Atomgewicht des Platins wurde früher zu 196,7 angenommen. Nach dem periodischen System jedoch muss es kleiner sein als das Goldes (196,2). Durch neuere Bestimmungen von Seubert und von anderen Chemikern ist jetzt für Platin, dieser Forderung entsprechend, das Atomgewicht zu 194,3 gefunden worden. Für Gold nimmt man nach Krüss' und nach Thorpe's Bestimmungen die Zahl 196,7 an. [Vergl. S. 282 und die Zusammenstellung im Jahrbuch der Chemie (1891) I, 115].

sich dann leicht schweissen; im Knallgasgebläse schmilzt es (gegen 1770° — Violle) und ist etwas flüchtig. Beim Schmelzen absorbiert Platin Sauerstoff, den es beim Erkalten wieder entweichen lässt (ähnlich verhält sich das Silber). Auch bei gewöhnlicher Temperatur verdichtet das Platin auf seiner Oberfläche Sauerstoff, namentlich in fein zertheiltem Zustande als Platinmohr und Platinschwamm. Platinmohr wird als sehr feines, schwarzes Pulver erhalten, wenn man zu der Lösung von Platinchlorid reducirende Substanzen, wie Zink, hinzufügt oder wenn man die Lösung mit Zucker und Natriumcarbonat kocht; er absorbiert Sauerstoff bis zum 250fachen seines eigenen Volumens. Der Platinschwamm hinterbleibt als sehr poröser Schwamm beim Glühen von Platinsalmiak $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ (s. u.). Auf der Eigenschaft des Platins, Sauerstoff zu verdichten, beruht, wie wir gesehen haben, die Einleitung verschiedener Reactionen: so entzündet sich Wasserstoff an der Luft, wenn man ihn auf Platinschwamm leitet (S. 47); Schwefeltrioxyd verbindet sich bei 100° mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd (S. 219). In der Rothgluth gestattet das Platin dem Wasserstoff freien Durchgang, während es für Sauerstoff und andere Gase nicht durchdringlich ist (v. S. 103).

Durch Säuren wird Platin nicht angegriffen; es löst sich nur in Flüssigkeiten, worin sich, wie in Königswasser, Chlor entwickelt. In Folge dieser Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, ferner seiner Unveränderlichkeit beim Glühen und seiner Schwerschmelzbarkeit wegen, dient das Platin als unersetzbares Material zur Anfertigung von chemischen Tiegeln, Schalen, Draht und dergl. Die Anwesenheit von Iridium, das meistens im gewöhnlichen Platin enthalten ist, erhöht noch seine Beständigkeit.

Durch die Hydroxyde, Sulfide und Cyanide der Alkalimetalle wird das Platin in der Rothgluth stark angegriffen. Mit Phosphor, Arsen und mit vielen Schwermetallen, namentlich mit Blei, bildet das Platin leicht schmelzbare Legirungen; auch werden viele Schwermetalle aus ihren Salzen durch Platin reducirt. Daher dürfen solche Substanzen nicht in Platintiegeln erhitzt werden.

Das Platin bildet, gleich dem Palladium, Oxydul- (PtX_2) und Oxydverbindungen (PtX_4); in den ersten ist es mehr basischer, in den letzten mehr säureartiger Natur.

Platinchlorid PtCl_4 entsteht beim Auflösen von Platin in Königswasser. Beim Verdampfen der Lösung mit überschüssiger Salzsäure hinterbleibt es in Verbindung mit Chlorwasserstoff als sog. Platinchlorwasserstoffsäure $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl} = \text{PtCl}_6\text{H}_2$, die mit 6 Mol. Wasser in braunrothen, sehr zerfliesslichen Prismen krystallisirt.

Wen
ersetzt
kalisa
Chlor
bindu
salze

Unter
in W
gelbe
niur
nannt
schwa
platin
Umkr
gema
reinig

übers
Niede
in Sä
die S
hydro
genar
entste

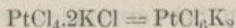
hydro

wasse
schlag
näher
von
 PtS_2
alkali

chlori
den
z. B.
 Pt(OH)

bildet
die d

Wenn der Wasserstoff der Platinchlorwasserstoffsäure durch Metalle ersetzt wird, so z. B. bei der Einwirkung von Aetzalkali oder Alkalisalzen, so entstehen platinchlorwasserstoffsäure Salze, auch Chloroplatinate genannt. Sie werden gewöhnlich als Verbindungen von Platinchlorid mit den Alkalichloriden, als Doppelsalze aufgefasst; z. B.



Kaliumplatinchlorid Kaliumchloroplatinat.

Unter ihnen sind die Kalium-, Rubidium- und Caesiumverbindung in Wasser schwer löslich und krystallisiren in kleinen, röthlich gelben Octaëdern (v. S. 329). Ihnen ganz ähnlich ist das Ammoniumplatinchlorid $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$, auch Platinsalmiak genannt (s. S. 348), das beim Erhitzen unter Rücklassung von Platinschwamm (S. 494) zersetzt wird. Dagegen ist das Natriumplatinchlorid $\text{PtCl}_6\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser leicht löslich. Durch Umkrystallisiren des Natriumsalzes aus heissem, durch Soda alkalisch gemachtem Wasser lässt sich Platin sehr leicht von andern Metallen reinigen (Finkener).

Fügt man zu der Lösung von Platinchlorid Natronlauge und übersättigt dann mit Essigsäure, so scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag von **Platinhydroxyd** $\text{Pt}(\text{OH})_4$ aus. Er löst sich leicht in Säuren (mit Ausnahme von Essigsäure) unter Bildung von Salzen; die Sauerstoffsalze, wie $(\text{SO}_4)_2\text{Pt}$, sind sehr unbeständig. Das Platinhydroxyd besitzt aber auch saure Eigenschaften (daher **Platinsäure** genannt) löst sich in Alkalien und bildet damit Salze. Diese entstehen auch beim Schmelzen von Platin mit Kalium- und Natriumhydroxyd. Das Baryumsalz $\text{Pt}\left\{\begin{smallmatrix} (\text{OH})_2 \\ \text{O}_2\text{Ba} \end{smallmatrix}\right. + 3\text{H}_2\text{O}$ wird aus Platinchlorwasserstoff durch Barytwasser als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt. Der säureartigen Natur seines Hydroxydes nach nähert sich das Platin dem Golde. Leitet man durch die Lösung von Platinchlorid Schwefelwasserstoff, so wird Platindisulfid PtS_2 als schwarzer Niederschlag gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen.

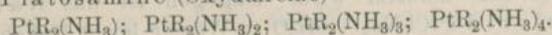
Platinchlorür PtCl_2 hinterbleibt beim Erhitzen von Platinchlorid auf 200° als ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver. Mit den Chloriden der Alkalimetalle bildet es lösliche Doppelsalze, z. B. $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$. Mit Kalilauge erwärmt geht es in das Hydroxyd $\text{Pt}(\text{OH})_2$ über.

Cyanverbindungen. Aehnlich dem Eisen und Kobalt bildet das Platin (wie auch die andern Platinmetalle) Doppelcyanide, die den Ferrocyanverbindungen (S. 480) entsprechen. Löst man

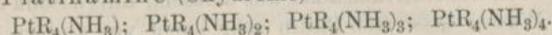
Platinchlorür in Cyankaliumlösung, so krystallisirt beim Verdampfen der Lösung **Platincyankalium** $\text{PtCy}_4\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ in grossen Prismen, die einen prachtvollen Dichroismus zeigen: im durchfallenden Licht sind sie gelb, im reflectirten blau. Diese Verbindung ist als das Kaliumsalz der **Platincyanwasserstoffsäure** PtCy_4H_2 zu betrachten, die aus ihren Salzen ausgeschieden in goldgelben Nadeln krystallisirt. Ihre Salze mit den Schwermetallen werden durch doppelte Umsetzungen erhalten, und zeigen alle ein prachtvolles Farbenspiel.

Platinamidverbindungen. Aehnlich dem Kobalt bildet das Platin mit Ammoniak eine ganze Reihe von eigenthümlichen Verbindungen, die als Platin-haltige Basen und deren Salze zu betrachten sind. Sie sind nach folgenden empirischen Formeln zusammengesetzt:

a) Platiosamine (Oxydulreihe)



b) Platinamine (Oxydreihe)



(R = HO, Cl, Br, J, NO_3 u. s. w.)

Ausserdem sind noch Diplatoaminverbindungen, z. B. $\text{Pt}_2\text{R}_2(\text{NH}_3)_4$ bekannt. In diesen Verbindungen müssen wir Radicale annehmen, die aus Platin, der Gruppe NH_3 und Halogenen (bez. NO_3 u. s. w.) zusammengesetzt sind (vgl. S. 487). Sie werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhalten. Durch Ersatz der Säurereste durch Hydroxylgruppen entstehen aus ihnen platinhaltige Basen, z. B. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, die ihren chemischen Eigenschaften nach den Hydroxyden der Alkalimetalle gleichen. Aehnliche Aminverbindungen bilden auch die anderen Platinmetalle. Der chemische Bau dieser bemerkenswerthen Verbindungen ist indessen noch nicht aufgeklärt.

Die Spectralanalyse*).

Wir sahen, dass verschiedene Körper, wenn sie in eine nicht leuchtende Flamme eingeführt werden, ihr eine charakteristische Färbung ertheilen. So färben Natriumverbindungen die Flamme gelb, Kaliumverbindungen violett, Thalliumverbindungen grün etc.

*) Eine eingehendere, kurze und anschauliche Darstellung der Spectralerscheinungen findet sich in Hermann W. Vogel's „Practischer Spectralanalyse irdischer Stoffe“, 2. Auflage 1889; ferner in dem „Lehrbuch der Spectralanalyse“ von H. Kayser, 1883.

Auf der Zerlegung der so entwickelten Lichtstrahlen, wie überhaupt jeden Lichtes, durch das Prisma und auf der Untersuchung des derart gewonnenen Spectrums beruht die im Jahre 1859 von Kirchhoff und Bunsen begründete Spectralanalyse, die durch ihre wichtigen Anwendungen und ihre universelle Bedeutung eine der grössten wissenschaftlichen Errungenschaften aller Zeiten ausmacht.

Bekanntlich strahlt jeder zur Weissglut erhitzte feste oder flüssige Körper (wie geschmolzenes Platin, ein im Knallgasgebläse erhitztes Kalkstück, die gewöhnliche Flamme, welche glühende Kohlentheilchen enthält) Lichtstrahlen jeder Brechbarkeit aus und giebt daher, wenn das Licht durch ein Prisma gebrochen wird, ein continuirliches Spectrum, das alle Regenbogenfarben vom Roth bis zum Violett aufweist. Glühende Gase und Dämpfe dagegen, deren Moleküle ungehindert Schwingungen ausführen können, strahlen Licht von einer bestimmten Brechbarkeit aus und geben daher Spectren, die aus einzelnen hellen Linien, d. h. einzelnen, verschiedenfarbigen Bildern des Spaltes bestehen. So besteht das Spectrum der gelben Natriumflamme aus einer sehr hellen, gelben Linie, die bei stärkerer Dispersion als aus zwei sehr nahe bei einander liegenden Linien bestehend zerlegt wird. Diese Reaction ist so empfindlich, dass dadurch noch $\frac{1}{3,000,000}$ Milligramm Natrium aufgefunden werden kann. Das violette Kaliumlicht giebt ein Spectrum, das aus einer rothen und einer blauen Linie besteht. Das carmoisinrothe Strontiumlicht zeigt im Spectrum mehrere rothe und eine blaue Linie (vgl. die Spectraltafel). Jede dieser Linien entspricht einem ganz bestimmten Brechungscoefficienten und nimmt daher im Spectrum eine ganz bestimmte Stellung ein.

Werden in eine Flamme verschiedene färbende Körper eingeführt, so verdeckt gewöhnlich die intensivere Färbung die weniger helle; im Spectrum dagegen zeigt jede Substanz die ihr eigenen hellen Linien, die entweder zugleich mit denen der anderen Substanzen auftreten, oder früher oder später wie diese — je nach der Flüchtigkeit der betreffenden Substanzen.

Zur Beobachtung der Spectren dient im Laboratorium der Fig. 90 abgebildete Spectralapparat.

In der Mitte des Apparates befindet sich das Flintglasprisma P. Die Röhre A ist an ihrem äusseren Ende mit einem verstellbaren verticalen Spalt versehen, wovor die zu untersuchende Lichtquelle gestellt wird. Die eintretenden Lichtstrahlen werden durch eine Sammellinse in der Röhre A auf das Prisma gelenkt und die gebrochenen Strahlen (das Spectrum) durch das Fernrohr B beobachtet.

An dem äusseren Ende der Röhre C ist eine durchsichtige, horizontale Scala angebracht. Stellt man davor eine leuchtende Flamme, so wird das Bild der Scala von der Prismafäche in das Fernrohr B reflectirt. Man sieht daher im Fernrohr gleichzeitig das zu untersuchende Spectrum und die Theilstriche der Scala, und kann somit die Stellung der Spectrallinien leicht bestimmen. Wenn gleichzeitig zwei Spectren untersucht und mit einander verglichen werden sollen, wird vor der einen Hälfte (der unteren und oberen) des Spalts der Röhre A ein dreiseitiges, rechtwinkliges Glasprisma befestigt, das die Strahlen einer seitlichen Lichtquelle (f auf Fig. 90) durch die Röhre A auf das Prisma P lenkt. Man sieht dann im Fernrohr gleichzeitig zwei horizontale Spectren, eines über dem anderen, und dazwischen die hellen Theilstriche der Scala.

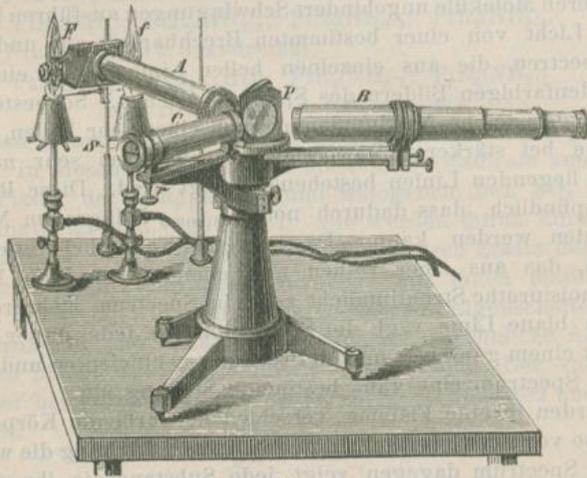


Fig. 90.

Einstellung des Spectroskops. Um in dem beschriebenen Apparat die Spectren scharf beobachten zu können, ist es nöthig, seine verschiedenen Theile zuvor richtig einzustellen. Das Rohr A (Objectiv- oder Collimatorrohr) enthält ausser dem Spalte noch eine Linse (Collimatorlinse), in deren Brennpunkte der durch die Lichtquelle erleuchtete Spalt stehen muss. Nur wenn dieser Bedingung genügt ist, fallen auf das Prisma Strahlen, die unter einander parallel sind, was zur Erzielung eines reinen Spectrums nöthig ist. Man erfüllt diese Bedingung am schnellsten auf folgende Weise. Das Fernrohr B (Ocularrohr) wird auf einen weit entfernten Gegenstand, d. h. für parallele Strahlen eingestellt. Alsdann visirt man nach dem durch eine Kochsalzflamme erleuchteten Spalt und ändert dessen Lage zur Collimatorlinse so lange, bis sein Bild im Fernrohr B völlig

scharf erscheint. In gleicher Weise stellt man die Scala im Rohre C ein. Um die Spectrallinien möglichst scharf zu sehen, muss der Spalt sehr eng sein; nur für lichtschwache Linien muss man ihn erweitern.

Die richtige Lage des Spaltrohrs zum Prisma ist gewöhnlich schon am Stative angegeben. Die Lichtstrahlen müssen das Prisma möglichst symmetrisch, d. h. im Minimum ihrer Ablenkung passiren, da sonst das Spectrum weniger hell und verzerrt erscheinen würde. Der symmetrische Durchgang der Spectralstrahlen erfolgt nur dann für alle Farben möglichst gleichmässig, wenn die mittleren grünen Strahlen symmetrisch das Prisma passiren. Man muss daher dem Prisma zum Spaltrohr eine solche Lage geben, dass die mittleren grünen Strahlen (die Linie E des Sonnenspectrums) im Minimum der Ablenkung hindurchgehen.

Die Bestimmung der Lage der Spectrallinien wird gewöhnlich vermittelst der Scala (siehe oben) so ausgeführt, dass man die gelbe Natriumlinie, nach dem Vorgange Bunsen's, auf den Theilstrich 50 einstellt: alsdann liegt bei Apparaten von Desaga die rothe Kaliumlinie (α) bei 17, die violette Kaliumlinie (β) bei 153. Da aber die Brechung und die Dispersion der Strahlen von der Glassorte des Prismas abhängt, so sind die Scalenangaben verschiedener Apparate nicht ohne Weiteres vergleichbar. Man muss sie daher auf ein absolutes Maass zurückführen. Das geschieht am bequemsten durch Reduction auf ein Sonnenspectrum, das man mittelst des Vergleichprismas (S. 498) zugleich im Fernrohr sichtbar macht. Man bestimmt dann die Lage der beobachteten Spectrallinien zu den wichtigsten dunklen Sonnenlinien (s. u.). Für genaue Bestimmungen bezeichnet man die Spectrallinien in Wellenlängen nach Millimontel Millimeter.

Der oben beschriebene Spectralapparat ist der gewöhnlich in chemischen Laboratorien gebrauchte. Für besondere Zwecke, so zu Untersuchungen unter dem Mikroskop, zur Beobachtung der Sonne und der Sterne, zur Bestimmung der Lichtintensität der einzelnen Spectrallinien (quantitative Spectralanalyse), werden complicirter zusammengesetzte Apparate benutzt. Zu genauen Beobachtungen, um recht detaillirte, breite Spectren zu erhalten, lässt man das Licht durch mehrere (3—9) Prismen hindurchgehen. Hierbei verwendet man sehr häufig Hohlprismen, die mit einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, wie Schwefelkohlenstoff, gefüllt sind. Anstatt der Prismenspectren wendet man in manchen Fällen vortheilhaft Diffractionsspectren (Beugungs- oder Gitterspectren) an.

Sehr zweckmässig für Laboratoriumzwecke sind die geradsichtigen Spectroskope (*à vision directe*). Bei diesen Apparaten ist durch Combination mehrerer Prismen aus Crown- und Flintglas zwar die Ablenkung, aber nicht die Zerstreung (Dispersion) aufgehoben. Man kann durch sie auf die zu beobachtende Lichtquelle sehen, während diese bei den Apparaten anderer Bauart stets seitlich von der Sehlinie steht.

Um die Spectren der Metalle beobachten zu können, genügt es in manchen Fällen, so bei den Alkalien und Erdalkalimetallen, flüchtige Salze der Metalle in die nicht leuchtende Spiritus- oder Gasflamme einzuführen. Hierbei findet meistens eine Reduction zu Metall statt; man erhält deshalb die Spectren der freien Metalle. So wird z. B. das Chlornatrium in der Flamme anfangs in Chlorwasserstoff und Natriumoxydhydrat zersetzt. Das Oxydhydrat wird

dann durch den Kohlenstoff der glühenden Gase zu metallischem Natrium reducirt, dessen Dampf die Flamme gelb färbt. Manche Salze und Oxyde geben selbstständige Spectren (Salz- resp. Oxydspectren), die von dem des entsprechenden freien Metalls (Metallspectrum) verschieden sind. Sehr deutlich lässt sich dies bei den Kupferverbindungen wahrnehmen; ebenso bei den Halogensalzen des Baryums, wenn man ihren Zerfall durch Zufuhr von Halogenwasserstoff in die Flamme verhindert.

Die meisten Metalle jedoch erfordern, um in glühenden Dampf verwandelt zu werden, weit höhere Temperaturen, als die der Gasflamme. Um solche Metalle verdampfen und ihre Spectren beobachten zu können, lässt man elektrische Funken zwischen Elektroden überspringen, die aus diesen Metallen verfertigt sind; hierbei werden Spuren derselben glühend verflüchtigt. Auf diese Weise können alle Metalle, selbst die am wenigsten flüchtigen, wie Gold, Eisen, Platin, untersucht werden. Die Spectren dieser Metalle sind meist sehr linienreich. So sind für das Eisen über 450 Linien festgestellt worden.

Anstatt die Elektroden aus den zu untersuchenden Metallen zu verfertigen, kann man auch nach Bunsen [Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. (1875) 155, 230, 366; Zeitschr. f. analyt. Chem. (1876) 15, 68] Kohlenspitzen anwenden, die man mit Metallsalzlösungen tränkt. Zur Erzeugung des elektrischen Funkens dient ein Ruhmkorff'scher Inductionsapparat mit einer Tauchbatterie von 4 Elementen und eingeschalteter Leydener Flasche. Solche Funkenspectren unterscheiden sich häufig von den in der Gasflamme erzielten Flammenspectren.

Ein eigenthümliches, sehr einfaches und praktisches Verfahren zur Erzeugung von Funkenspectren rührt von Lecoq de Boisbaudran her (Spectres lumineux. Paris 1874). Er lässt den Inductionsfunken in die zu untersuchende Salzlösung einschlagen. Dieselbe befindet sich in einem kleinen Reagenzröhrchen, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist. Ueber der Oberfläche der Flüssigkeit befindet sich als zweite Elektrode ein Platindraht, der mit dem positiven Pol der Inductionspirale verbunden ist. Mittelst dieser Methode lassen sich leicht die Spectren aller Metalle erhalten; derart wurde von Lecoq de Boisbaudran das Gallium entdeckt.

Auch die Spectren der elementaren Gase können in der Weise erhalten werden, dass man durch sie elektrische Funken durchleitet, wobei die Funken verschieden gefärbt werden. So leuchtet Wasserstoff mit rothem Licht und zeigt im Spectrum eine hellrothe, eine blaue und eine grüne Linie. Stickstoff leuchtet mit violetterm Licht und giebt ein aus vielen Linien bestehendes Spectrum, worunter besonders die violetten hervortreten. Bequemer lassen sich die Spectren der Gase mittelst der Geissler'schen Röhren beobachten, die mit sehr verdünnten Gasen gefüllt sind; beim Durchgang

des Inductionsstromes erglühen sie in dem für das Gas charakteristischem Lichte.

Nach diesen Methoden kann man sehr leicht die einzelnen chemischen Elemente kennzeichnen und selbst in Spuren auffinden. Vermittelst derselben sind seit dem Jahre 1860 verschiedene neue chemische Elemente, wie Caesium, Rubidium, Thallium, Indium, Gallium, Scandium, Germanium und einige andere, die noch nicht näher untersucht sind, entdeckt worden.

Gesetzmässigkeiten in der Vertheilung der Spectrallinien, die sich den aus dem periodischen Systeme abgeleiteten Gesetzmässigkeiten zur Seite stellen, sind neuerdings besonders durch Untersuchungen von Kayser und Runge erkannt worden. Vergl. die Zusammenstellung Chem. Zeit. 16 (1892), 533.

Ausser den eben beschriebenen directen, hellen Spectren giebt es noch dunkle Absorptionsspectren. Lässt man weisses, ein ununterbrochenes Spectrum gebendes Licht durch verschiedene durchsichtige Körper durchgehen, so absorbiren diese Körper Strahlen bestimmter Brechbarkeit, während sie alle übrigen hindurchlassen. Man erblickt alsdann im Spectroskop das Regenbogenspectrum durch dunkle Linien oder Streifen unterbrochen. So absorbiren die Lösungen von Didym- und Erbiumsalsen Strahlen bestimmter Wellenlänge und ihre Spectren zeigen entsprechende dunkle Linien. Aehnlich verhalten sich auch Gase. Weisses Licht, das durch eine weite Luftschicht durchgegangen, zeigt im Spectrum mehrere dunkle Linien, die dem Stickstoff, Sauerstoff und den Wasserdämpfen eigenthümlich sind. In bedeutend höherem Grade aber ist diese Absorptionsfähigkeit allen glühenden Gasen oder Dämpfen eigen. Leitet man weisses, ein continuirliches Spectrum gebendes Licht, wie das Drummond'sche Kalklicht, durch die gelbe Natriumflamme (also durch glühende Natriumdämpfe), so erscheint in dem Regenbogenspectrum des weissen Lichtes eine dunkle Linie, die ihrer Stellung nach genau der gelben Natriumlinie entspricht; die helle Natriumlinie erscheint somit in eine dunkle Linie verwandelt. Leitet man weisses Licht durch eine Kaliumflamme, so erscheinen im Spectrum zwei dunkle Linien, welche der rothen und der blauen Linie des Kaliumspectrumes entsprechen. Man nennt solche Spectren umgekehrte Spectren der entsprechenden Metalle. Man vermag auf diese Weise die umgekehrten Spectren aller Elemente zu erhalten, die genau den directen Spectren derselben entsprechen. Der Grund dieser Erscheinungen liegt in dem von Kirchhoff deductiv aus der Undulationstheorie des Lichtes entwickelten Satze: „das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Ab-

sorptionsvermögen ist für alle Körper bei derselben Temperatur dasselbe“. Danach absorbiren glühende Gase nur Strahlen eben der Brechbarkeit, die sie aussenden. Lässt man z. B. durch die gelbe Natriumflamme helles, weisses Licht durchgehen, so werden dessen gelbe Strahlen absorbirt und zurückgehalten, während alle übrigen Strahlen fast ungeschwächt durch die Natriumflamme hindurchgehen. Es werden daher in dem Regenbogenspectrum des weissen Lichtes die gelben Strahlen bestimmter Brechbarkeit fehlen; wenn nun die anderen gebrochenen Strahlen des weissen Lichtes heller sind, als die gelben Strahlen, die von der Natriumflamme ausgehen, so wird die gelbe Natriumlinie vergleichsweise dunkel erscheinen — sie wird also als dunkle Linie auftreten.

Diese Erscheinungen haben der Spectralanalyse ein neues, weites Gebiet eröffnet: die Erforschung der chemischen Natur der Sonne und der anderen Weltkörper.

Bekanntlich ist das helle Regenbogenspectrum der Sonne von einer Menge dunkler Linien durchschnitten, die nach ihrem Entdecker die Fraunhofer'schen Linien genannt werden. Die Erklärung dieser Linien ergibt sich nach dem Vorhergehenden sehr einfach, wie von Kirchhoff gezeigt worden, aus folgender Hypothese über die Natur der Sonne. Die Sonne besteht aus einem festen oder flüssigen leuchtenden Kern, den eine Atmosphäre von glühenden Gasen und Dämpfen umgiebt. Alsdann muss das ununterbrochene Spectrum des glühenden Kernes von den dunklen Linien der umgekehrten Spectren der Gase und Dämpfe durchschnitten sein, die sich in der Sonnenatmosphäre befinden. Eine genaue Vergleichung der Fraunhofer'schen Linien mit den Spectrallinien der verschiedenen Elemente hat ergeben, dass sich in der Sonnenatmosphäre hauptsächlich Eisen, Natrium, Magnesium, Calcium, Chrom, Nickel, Baryum, Kupfer, Zink und Wasserstoff befinden. So sind für alle 450 Linien des Eisenspectrums die entsprechenden dunklen Linien im Sonnenspectrum gefunden worden. Andererseits zeigt das Spectrum der Chromosphäre und der Protuberanzen Linien, die von keinem der irdischen Elemente gegeben werden; wir müssen daraus schliessen, dass die Sonnenhülle ausser uns bekannten Elementen auch solche enthält, die bis jetzt auf der Erde nicht gefunden worden sind (Helium)*). Die Schlussfolgerung über die chemische Constitution der Sonne besitzt nach alledem

*) Das Helium soll sich nach Ramsay und Crookes neben Argon und Stickstoff beim Kochen von Cleveit, einem mit Uranpecherz verwandten, Thorium-haltigen Minerale, mit schwacher Schwefelsäure entwickeln.

einen eben solchen, ja einen noch höheren Grad von Wahrscheinlichkeit, als vielen anderen Erkenntnisschlüssen eigen ist.

Die Untersuchung des Sonnenspectrums hat noch viele andere auf der Sonnenoberfläche stattfindende Vorgänge aufgeklärt und dadurch eine ganze Sonnenmeteorologie begründet. Auch alle übrigen bis jetzt untersuchten Fixsterne haben eine ähnliche Constitution wie die Sonne. Sie geben von dunklen Linien durchschnitene Regenbogenspectren und bestehen daher aus glühenden Kernen, die von Dampfhiüllen umgeben sind. Dagegen zeigen die Spectren einiger Nebelflecke nur helle Linien; diese Himmelskörper bestehen demnach aus glühenden Dampfmassen ohne festen oder flüssigen glühenden Kern.

Berichtigungen.

Seite 13, Zeile 20 v. o. statt Sa lies Sm.
 „ 52, „ 6 „ „ „ Chlornatrium lies Chlorcalcium.
 „ 291, „ 9 „ „ „ 1500 lies 1600.

- Anode 101.
 Anthracit 170.
 Antichlor 336.
 Antimon 164.
 Antimonbromid 166.
 " -butter 165.
 " -chlorid 165.
 " -chlorür 165.
 " -flecken 165.
 " -fluorid 166.
 Antimoniate 252, 253.
 Antimonige Säure 252.
 Antimonjodide 166
 " -nitrat 252.
 " -oxychlorür 165.
 " -oxyd 251, 252.
 " -pentachlorid 165.
 " -pentasulfid 254.
 " -säuren 251, 253.
 " -säureanhydrid 253.
 " -saurer Antimonoxyd 253.
 " -spiegel 165.
 " -sulfat 252.
 " -tribromid 166.
 " -trichlorid 165.
 " -trisulfid 253.
 Antimonyl 252.
 Antimonylnitrat 252.
 " -sulfat 252.
 Antimonwasserstoff 164.
 Antimonzinnober 253.
 Antozon 96.
 Apatit 355.
 Apparat von Marsh 162.
 Argentan 395, 484.
 Argon 139, 502.
 Argyrodit 430, 432.
 Arragonit 356.
 Arsen 160.
 Arsen, Verfahren zur Auffindung 162.
 Arsendisulfid 250.
 Arsenflecken 161.
 Arseniate 250.
 Arsenige Säure 249.
 Arsenigsäureanhydrid 248.
 Arsenik, weisser 248.
 Arsenikblüthe 160, 248.
 " -glas 248.
 " -kies 160.
 Arsenite 249.
 Arsenoxyd 248.
- Arsensäure 249.
 " -säureanhydrid 249.
 " -pentasulfid 250.
 " -pentoxyd 249.
 " -spiegel 161.
 " -sulfide 250.
 " -tribromid 163.
 " -trichlorid 163.
 " -trifluorid 163.
 " -trijodid 163.
 " -trioxyd 248.
 " -wasserstoff 161, 163.
 Asbest 370.
 Athmungsprocess 261.
 Atmosphäre 131—140.
 Atome 10, 12, 77—86, 186—194, 287.
 Atomgewichte 12—15, 73—86, 188, 282.
 " thermische 294.
 Atomigkeit 186.
 Atomgruppen 189.
 " -volum 289, 290.
 " -wärme 291.
 Augite 370.
 Aurate 406.
 Auropigment 160, 250.
 Auriverbindungen 307, 405.
 Auroverbindungen 405.
 Aустrium 423.
 Aventurin 268.
 Avogadro, Gesetz v., 81, 311.
 Azide 364.
 Azimid 148.
 Azote 133.
- B.**
- Bacillus nitrificans 228.
 Bancazinn 432.
 Barillasoda 336.
 Baryt 360.
 Barytwasser 360.
 Baryum 349, 359.
 Baryumcarbid 358.
 " -oxyde 360.
 " -salze 360, 361, 362.
 Basen 63, 91.
 Basicität der Säuren 195, 241.
 Bauxit 413.
 Beizen 413.
 Berggold 403.

- Calorifür 153.
 Capelle 397.
 Caput mortuum 219, 477.
 Carbamid 265.
 Carbaminsäure 268.
 Carbazid 268.
 Carbide 184.
 Carbonate 261.
 Carborundum 184.
 Carboxylgruppe 222.
 Carnallit 321, 329, 366.
 Carneol 268.
 Carré's Eismaschine 142.
 Cassius Purpur 406.
 Cement 351.
 Cementstahl 472.
 Cer 420.
 Cerit 418, 419.
 Cerussa 441.
 Cerussit 436, 441.
 Cerverbindungen 420.
 Chalcedon 268.
 Chamäleon, mineralisches 465.
 Chemie, anorganische, organische, 170.
 Chemische Verwandtschaft 10, 16.
 " Energie 8, 9, 18.
 " Structur 190.
 Chilisalpeter 228, 340.
 Chlor 50.
 " technische Gewinnung 51, 464.
 Chlorammonium 345.
 Chloranhydride 220.
 Chlorate 196.
 Chlorchromsäure 453.
 " -dioxid 198.
 " -hydrat 53.
 Chlorige Säure 198.
 Chlorite 198.
 Chlorjod 73.
 " -kalium 321.
 " -kalk 353.
 " -knallgas 54, 60.
 " -kohlenstoffe 179.
 " -lithium 343.
 " -monoxyd 197.
 " -natrium 332.
 Chloroform 179.
 Chloromolybdänhydroxyd 454.
 Chloroxyd 197.
 Chlorphosphor 157.
 Chloroplatinate 495.
 Chlorsäure 199.
 Chlorsaures Kalium 322.
 Chlorschwefel 124, 125.
 " -schwefelsäure 220.
 " -silber 400.
 " -stickstoff 148.
 " -sulfonsäure 220.
 " -sulfuryl 220.
 " -tetroxyd 198.
 " -thionyl 207, 221.
 " -trioxyd 198.
 " -wasser 53.
 " -wasserstoff 59.
 " -wasserstoffsäure 61.
 Chrom 444, 446.
 Chromalaun 449.
 Chromate 451.
 Chromchlorid 445, 447.
 " -chlorür 447.
 " -eisenstein 446, 448.
 " -gelb 452.
 " -hexafluorid 453.
 Chromihydroxyd 447.
 Chromisulfat 448.
 Chromhydroxyd 447.
 Chromoxychlorid 452.
 " -oxyd 447.
 " -oxydulverbindungen 446.
 " -oxydverbindungen 447—449.
 " -säureanhydrid 450.
 " -säureverbindungen 450—453.
 " -sulfür 449.
 " -trioxyd 450.
 Chromylchlorid 452.
 Chromylfluorid 453.
 Chrysoberyll 414.
 Chrysopras 268.
 Citrin 268.
 Cleveit 502.
 Coacks 169.
 Coelestin 358.
 Colcothar 219, 477.
 Collimatorrohr 498.
 Colloïde 270.
 Columbite 255.
 Confieldit 430, 432.
 Constitution, chemische 190.
 Constitutionswasser 369.
 Converter 473.
 Crookesit 426.
 Crownglas 357.
 Cupellation 396.

Cuprammoniumsalsze 394.
 Cupriverbindungen 387, 390, 392.
 Cupromangan 391.
 Cuproverbindungen 387, 390, 391.
 Cyan, freies 267.
 Cyangruppe 267.
 " -kalium 322.
 " -silber 401.
 " -verbindungen 267.
 " -wasserstoff 267.

D.

Dampf 98.
 Dampfdichte, s. Gasdichte.
 Davy's Sicherheitslampe 178.
 Deacon-process 51.
 Decipium 14, 422.
 Degradation der Energie 9.
 Dialysator 269.
 Dialyse 269, 412.
 Diamant 168, 169, 184.
 Diamid 147, 363.
 Diamidophosphorsäure 247.
 Diammonium 363.
 Diammoniumverbindungen 363, 364.
 Diaspor 413.
 Diatomeenerde 268.
 Dicyan 267.
 Didym 14, 420.
 Diffusion 138.
 Dihyperjodsäure 203.
 Dijodstickstoff 149.
 Dimorphie 37.
 Diplatoamine 496.
 Dischwefelsäure 218, 219.
 Dissociation 57, 102, 119, 216, 233, 318.
 Dissociation, elektrolytische, 308, 312.
 Dissociationsspannung 318.
 " -tension 318.
 Disulfimidsäure 225.
 Dithionsäure 223.
 Döbereiner's Zündmaschine 47.
 Dolomit 356, 366, 369.
 Doppelsalze 302.
 Doppelspath 356.
 Doppelt-kohlensaures Kalium 327.
 " " Natrium 340.
 Druck, kritischer 48, 137, 259.
 " osmotischer 270.
 Drummonds Kalklicht 90.
 Dualistische Theorie 306.
 Dysprosium 14, 422.

E.

Eau de Javelle 323.
 Edelmetalle 299.
 Edelmetalle 299.
 Eis 97.
 Eiserzeugung 142.
 Eisen 466, 468.
 " Cyanverbindungen 479.
 " galvanisirtes 373.
 " Metallurgie 471.
 " Passivität 474.
 " pyrophorisches 469.
 Eisenchlorid 477.
 " -chlortür 475.
 " -heptacarbonyl 482.
 " -glanz 468, 476.
 " -jodür 475.
 " -kies 476.
 " -kohlenoxyd 482.
 " -oxyd 476.
 " -oxydoxydul 477.
 " -oxydul 475.
 " -oxydverbindungen 476.
 " -oxydulverbindungen 474.
 " pentacarbonyl 482.
 Eisensäure 478.
 " -tetracarbonyl 482.
 " -vitriol 475.
 Eismaschine von Carré 742.
 Ekaaluminium 423.
 Ekabor 419.
 Ekasilicium 430.
 Elektrochemie 410.
 Elektroden 101.
 Elektrolyse 83, 101, 305.
 Elektrolytische Dissociation 308, 312.
 Elemente 4, 13, 277, 281.
 Eintheilung ders. 38, 277.
 Elemente, heterologe 279.
 " , homologe 279.
 Enantiomorphie 25.
 Endothermische Verbindungen 19, 70.
 Energie 8.
 " Aequivalenz ders. 8.
 " chemische 9, 18.
 " Erhaltung ders. 6.
 " potentielle 8.
 " thermische 8.
 Entropie 9.

Entz
 Entz
 Erbin
 Erbin
 Erdm
 Erze
 Eudic
 Euxe
 Exoth
 Expl
 Exsic

Fahle
 Faye
 Felds
 Ferri

Ferro

Feue
 Feue
 Fisch
 Flan

Flam
 Flint
 Flore
 Fluor
 Fluor

Entstehungszustand 54, 83.
 Entzündungstemperatur 178.
 Erbinerde 421.
 Erbium 14, 421, 422.
 Erdmetalle 407.
 " seltene 418.
 Erze 290, 372.
 Eudiometer 135.
 Euxenit 418, 419, 430.
 Exothermische Verb. 19, 70.
 Explosive Körper 19.
 Exsiccator 99.

F.

Fahlerz 396.
 Fayence 418.
 Feldspath 317, 409, 417.
 Ferricyan 479.
 " -cyankalium 481.
 " -cyanwasserstoff 481.
 " -chlorid 477.
 " -oxyd 476.
 " -sulfat 478.
 " -sulfid 478.
 " -phosphat 478.
 " -verbindungen 476.
 Ferrocyanat 476.
 " -cyan 479.
 " -cyankalium 480.
 " -chlorid 475.
 " -ferrioxyd 477.
 " -phosphat 476.
 " -sulfat 475.
 " -verbindungen 474.
 Feuerluft 132.
 Feuerstein 268.
 Fischer's Salz 486.
 Flamme 174.
 " Entleuchtung 178.
 " Leuchtkraft 176.
 " Oxydations- u. Reductions-
 177, 178.
 Flammenspectren 499.
 Flintglas 357.
 Flores Zinci 373.
 Fluor 58.
 Fluorjod 73.
 " -kalium 322.
 " -phosphor 159.
 " -titankalium 271.
 " -wasserstoff 68.

Flusseisen 470.
 " -säure 68.
 " -spath 350.
 " -stahl 470, 472.
 " -wasser 100.
 Formel, chemische 14.
 Fraunhofer'sche Linien 502.
 Frischprocess 472.
 Fumarolen 276.
 Funkenspectren 500.

G.

Gadolinit 371, 418, 419.
 Gadolinium 14, 422.
 Galmit 414.
 Gallium 408, 422, 423.
 Galliumverbindungen 424.
 Galmei 372, 374.
 Galvanoplastik 393.
 Garnierit 483.
 Garkupfer 389.
 Gas 98.
 " ölbildendes 173.
 Gasbrenner von Bunsen 177.
 Gasdichten 44, 78.
 Gase, Diffusion der, 138.
 " Entwickeln u. Aufsammeln 41.
 " Messen der, 136.
 " Kinetische Theorie der, 104.
 " kritischer Zustand der, 47.
 " Reinigen und Trocknen 41.
 " Verdichtung 47.
 " Zustandsgleichung 137.
 Gasglühlicht 274.
 Gaskohle 169.
 Gasometer 42.
 Gasvolumen 80.
 Gay-Lussac Thurm 214, 235.
 Geissler'sche Röhren 500.
 Gelbbleierz 437, 454.
 Gelbeisenstein 477.
 Gemenge, mechanisches 3.
 Generatorgas 262.
 Germanium 185, 270, 430.
 Germaniumsäure 431.
 Germaniumverbindungen 430—432.
 Gesetz von Avogadro 81.
 " " Boyle u. Mariotte 81, 136.
 " " Dalton u. Gay - Lussac
 81, 136.
 " " Dulong u. Petit 292, 295.

- Gesetz von Faraday 306.
 " " Henry, 259, 309.
 " " Humboldt u. Gay-Lussac 80.
 " der constanten Proportionen 74, 77.
 " der multiplen Proportionen 76, 77.
 " von d. Erhaltung d. Stoffes 5.
 " von der Erhaltung der Energie 6.
 " der Octaven 278.
 " " Periodicität 278.
 " " Verbindungsgewichte 75, 77.
 Gicht 471.
 Giftmehl 248.
 Glanzkobalt 160, 484.
 Glas 357.
 Glaskopf 468.
 Glasur 418.
 Glaubersalz 333.
 Gleichgewicht, chem. 105.
 Gleichung, chemische 15.
 Glimmer 317, 409, 417.
 Glimmerarten 417.
 Glockenmetall 395.
 Gloverthurm 214, 235.
 Glycium 371.
 Gold 385, 403.
 " Atomgewicht 493.
 Goldlegirungen 404.
 " -purpur 406.
 " -säure 406.
 " -schwefel 254.
 " -verbindungen 405, 406.
 Gradirhäuser 332.
 Graphit 169.
 Graphitit 169.
 Graphitsäure 169.
 Grauspiessglanz 164, 253.
 Greenockit 375.
 Grenzkohlenwasserstoffe 172.
 Grubengase 171.
 Grundstoffe 4.
 Gruppen 189.
 Guignet's Grün 448.
 Gusseisen 470.
 Gussstahl 472.
 Gyps 350.
 Gypsstein 354.
H.
 Halogene 50.
 " Sauerstoffverb. 195.
 " thermoch. Verh. 70.
 Halogenwasserstoffe 59, 69.
 Haloïdsäuren 60.
 Haloïdsalze 64.
 Hammerschlag 474.
 Harnstoff 265.
 Hartblei 438.
 Hausmannit 414, 461, 463.
 Helium 502.
 Hemiëdrie 25.
 Hemimorphismus 37.
 Hepar 328.
 Herdfrischstahl 472.
 Hexachloraethan 179.
 Hexahydroxylschwefelsäure 217.
 Hirschhornsalz 346.
 Hochofen 471.
 Höllestein 402.
 Holmium 14, 421, 422.
 Holoëdrie 25.
 Homologie 172.
 Holzkohle 169.
 Holzstein 268.
 Hornblende 370.
 Hornsilber 396.
 Hornstein 268.
 Hyacinth 272.
 Hydrargillit 413.
 Hydrargyrum 379.
 Hydrate 91, 203, 217, 285, 299.
 Hydrate von Säuren 203, 217, 285.
 Hydrazin 147, 363.
 Hydrazinhydrat 363.
 Hydrogenium 45.
 Hydrosulfide 121.
 Hydroxyde 91, 285, 299.
 Hydroxylgruppe 116.
 Hydroxylamin 146.
 Hydroxylamindisulfosäure 225.
 " -disulfosaures Kalium 146.
 " -sulfosäure 225.
 Hydroschweflige Säure 209.
 Hygrometer 139.
 Hyper s. Ueber und Super.
 Hyperjodate 203.
 Hyperoxyde 300.
 Hypochlorite 194.
 " -phosphite 242.
 " -sulfite 221.

Imido
 Indiu
 Indiu
 Infus
 Iridiu
 Islän
 Isome
 Isome
 Isoto
 Jod
 Jodat
 Jodk
 " -n
 Jodor
 Jodor
 Jodp
 " -P
 " -S
 " -S
 " -S
 " -W
 Jone
 Jonte

Kälte
 Kain
 Kali
 Kali
 Kalig
 " -l
 " -l
 " -v
 Kalit

I und J.

Imidophosphorsäure 247.
 Imidosulfonsäure 225.
 Indium 408, 422, 424.
 Indiumverbindungen 425.
 Infusorienerde 268.
 Iridium 491.
 Isländischer Spath 356.
 Isomerie 95.
 Isomorphie 37.
 Isomorphismus 296, 366.
 Isotonie 312.
 Jod 56.
 Jodate 202.
 Jodkalium 321.
 „ -natrium 333.
 Jodometrie 223.
 Jodoniumhydroxyd 202.
 Jodphosphonium 156.
 „ -phosphor 159.
 „ -säure 202.
 „ „ -anhydrid 202.
 „ -silber 400.
 „ -stickstoff 148.
 „ -wasserstoff 66.
 Jonen 101.
 Jonten 101.

K.

Kälte, Erzeugung von 142.
 Kainit 321.
 Kali, gelbes, chromsaures 451.
 Kali rothes chromsaures 451.
 Kaliglas 347.
 „ -hydrat 320.
 „ -lauge 320.
 „ -salpeter 324.
 „ -wasserglas 327.
 Kalium 317.
 „ -amid 329.
 „ -aurat 406.
 „ -borate 326.
 „ -bromat 323.
 „ -bromid 321.
 „ -carbonat 326.
 „ -chlorat 322.
 „ -chlorid 321.
 „ -chlorit 198.
 „ -chromalaun 449.
 „ -chromat 451.

Kaliumdichromat 451.
 „ -ferrat 478.
 „ -hydrosulfid 328.
 „ -hydroxyd 320.
 „ -hyperjodat 323.
 „ -hyperoxyd 319.
 „ -hypochlorit 323.
 „ -jodat 323.
 „ -jodid 321.
 „ -manganat 465.
 „ -nitrat 324.
 „ -nitrit 325.
 „ -oxyd 319.
 „ -perchlorat 223.
 „ -permanganat 465.
 „ -persulfat 324.
 „ -phosphate 326.
 „ -plumbat 439.
 „ -pyrosulfat 324.
 „ -pyrosulfit 324.
 „ -suboxyd 319.
 „ -silicat 327.
 „ -sulfarseniat 251.
 „ -sulfarsenit 251.
 „ -sulfate 324.
 „ -sulfide 328.
 „ -sulfite 324.
 „ -sulfocyanat 266.
 „ -superoxyd 319.
 „ -titanat 272.
 „ -trichromat 449.

Kalk 350.

Kalkglas 357.
 „ -licht, Drummond'sches 90.
 „ -milch 351.
 „ -schwefelleber 358.
 „ -spath 356.
 „ -stein 350, 356.
 „ -wasser 351.

Kammersäure 214, 215.

Kammerschlamm 426.

Kanononbronze 395.

Kaolin 409, 417.

Karat 404.

Karnallit 321, 329, 366.

Katalyse 114.

Kathode 101.

Kathodoluminescenz 420.

Kation 101.

Katzenauge 268.

Kelp 56, 336, 337.

Kermes minerale 253.

- Kesselstein 357.
 Kienruss 169.
 Kiesel 180.
 Kieselerde 268.
 " -fluorkalium 322.
 " -fluorwasserstoff 184.
 " -flusssäure 184.
 " -guhr 268.
 " -säuren 268.
 " -sinter 268.
 " -zinkerz 372.
 Kieserit 321, 368.
 Knallgas 90.
 " -gold 406.
 " -silber 398.
 Knochenkohle 169.
 Kobalt 484.
 Kobalt, Cyanverbindungen 487.
 Kobaltamine 486.
 " -chlorür 485.
 " -cyankalium 487.
 " -cyanwasserstoff 487.
 Kobalti-Kaliumnitrit 486.
 Kobaltnitrat 485.
 Kobaltosulfat 485.
 Kobaltoxyd 486.
 " -oxydoxydul 486.
 " -oxydul 485.
 " -oxydulverbindungen 485.
 " -oxydverbindungen 486.
 " -silicate 485.
 " -speise 486.
 " -ultramarin 486.
 Kochsalz 332.
 Königswasser 230.
 Kohle 168, 169, 170.
 Kohlendioxyd 257.
 " -disulfid 265.
 " -dunst 264.
 " -monosulfid 266.
 " -oxychlorid 264.
 " -oxyd 262.
 " -oxyd-Kalium 317.
 " -oxysulfid 266.
 Kohlensäure 257.
 Kohlensäure, Spannkraft oder Tension der festen und flüssigen 258.
 Kohlenstoff 168.
 Kohlenstoff, Atomgewicht 171.
 Kohlenstofftetrachlorid 179.
 Kohlenwasserstoffe 170, 172.
 " , gesättigte 172.
 Kohlenwasserstoffe, ungesättigte 172.
 Korund 409, 412.
 Kraft, lebendige 8.
 Kreide 356.
 Kritisch. Druck 48, 259.
 " Temperatur 48.
 " Volum 48.
 " Zustand 47.
 Kryolith 330, 339, 409, 412.
 Kryolithsoda 339.
 Krystallglas 357.
 Krystallographie 20.
 Krystalloide 270.
 Krystalsystem, reguläres 21.
 " hexagonales 27.
 " tetragonales oder quadratisches 30.
 " rhombisches 32.
 " monoklines 34.
 " triklines 35.
 Krystallwasser 309.
 Kupfer 385, 389.
 Kupferarsenit 394.
 " -carbonate 394.
 " -chlorid 393.
 " -chlorür 391.
 " -glanz 389, 392.
 " -jodür 392.
 " -kies 389.
 " -lasur 389, 394.
 " -legirungen 395.
 " -nickel 483.
 " -nitrat 394.
 " -oxyd 393.
 " -oxydul 391.
 " -oxydulverbindungen 387, 390, 391.
 " -oxydverbindungen 387, 390, 392.
 " -stein 389.
 " -sulfat 393.
 " -sulfid 394.
 " -sulfür 392.
 " -vitriol 393.
 " -wasserstoff 392.
 Lac sulfuris 118.
 Lackfarben 413.
 Lagoni 276.
 Laming'sche Masse 116.

L.

Lan
 Lant
 Lapis
 Lasur
 Lasur
 Leblan
 Legiru
 Lepid
 Letter
 Leuch
 Leuch
 Lenci
 Leuko
 Licht
 Liquo
 Litha
 Lithio
 Lithiu
 Lithiu
 Lösslic
 Lösun
 Luft,
 Lupp
 Lustg
 Luted
 Magis
 Magn
 Magn
 Magn
 Magn
 Magn
 Mag
 Mala
 Mang
 Mang
 " "
 " "
 " "
 " "
 " "
 R

- Lana philosophica 373.
 Lanthan 419.
 Lapis lazuli 418.
 Lasur 389, 394.
 Lasurstein 418.
 Leblanc's Sodaverfahren 337.
 Legirungen 297.
 Lepidolith 329, 343.
 Lettermetall 438.
 Leuchtgas 171, 174.
 Leuchtkraft 176.
 Leucit 417.
 Leukophan 371.
 Lichtwellen 7.
 Liquor amonii caustici 142.
 Lithargyrum 438.
 Lithionglimmer 343.
 Lithium 343.
 Lithiumcarbonat 343.
 " -phosphat 343.
 Löslichkeit schwer lösl. Salze 362.
 Lösungen 309.
 " Theorie der 310.
 " Verhalten beim Gefrieren 313.
 " übersättigte 334.
 Luft, atmosphärische 131.
 Luppe 472.
 Lustgas 239.
 Luteokobaltchlorid 487.
- M.**
- Magisterium Bismuti 444.
 Magnesia 367.
 " usta 367.
 Magnesit 366, 369.
 Magnesium 366.
 Magnesiumaurat 406.
 " -fackeln 367.
 " -gruppe 365.
 " -salze 368—370.
 Magnetisenstein 468, 477.
 Malachit 389, 394.
 Mangan 459.
 Manganblende 462.
 " -bronze 395.
 " -carbonat 462.
 " -chlorid 462.
 " -chlorür 462.
 " -dioxid 464.
 " -heptoxid 466.
- Manganhyperoxyd, Regeneration von 464.
 Manganit 461, 462.
 Manganite 463.
 Manganhydroxyd 462.
 " -sulfat 463.
 " -verbindungen 462.
 Manganhydroxyd 461.
 " -sulfat 462.
 " -verbindungen 461.
 Manganoxyd 462.
 " -oxydul 461.
 " -oxydulverbindungen 461.
 " -oxydverbindungen 462.
 " -säure 465.
 " -spath 461, 462.
 " -superoxyd 464.
 Marienglas 354.
 Marmor 350, 356.
 Marsh's Apparat 162.
 Martinstahl 473.
 Massenwirkung, chem. 106, 314.
 Massicot 438.
 Materie, Constitution 10.
 Maximalvalenz 191.
 Meerschäum 370.
 Meerwasser 100, 332.
 Mennige 438.
 Mercurammoniumverbindungen 383.
 Mercurichlorid 382.
 " -jodid 383.
 " -nitrat 384.
 " -sulfat 384.
 " -sulfid 384.
 " -verbindungen 380, 382.
 Mercurochlorid 380.
 " -nitrat 382.
 " -sulfat 382.
 " -sulfid 382.
 " -verbindungen 380, 381.
 Messing 395.
 Metaarsenige Säure 249.
 Metaarsensäure 249.
 Metahydrate 300.
 Metallcarbonyle 264.
 Metalle 4, 38, 283, 288.
 " Atomvol. 289.
 " leichte u. schwere 290.
 " specif. Gewicht 288.
 " specif. Volum. 289.
 " Schmelzpunkte 291.
 Metalloide 4, 38, 283.

Metalloide Sauerstoffverb. 194.
 Metallpolysulfide 123.
 Metallsulfide 121.
 Metantimonsäure 252.
 Metaphosphorsäure 244, 245.
 "-säuren 227.
 "-zinnsäure 436.
 Meteorstein 468.
 Methan 171.
 Minette 468.
 Mineralwasser 100.
 Mischungen, isomorphe 366.
 Misspickel 160.
 Mörtel 351.
 Mohr'sches Salz 475.
 Moleküle 10, 11, 20, 81, 85, 104,
 118, 152.
 Molekularformel 107.
 "-grösse-Bestimm. 188, 312.
 "-theorie, atomistische 78.
 "-verbindungen 193.
 Molybdän 444, 454.
 Molybdänchloride 454, 455.
 "-disulfid 455.
 "-glanz 454, 456.
 "-säure 456.
 "-sesquioxyd 455.
 "-tetrasulfid 456.
 "-trioxyd 455.
 "-trisulfid 456.
 Molybdate 455, 456.
 Monazit 273, 418.
 Mörion 268.
 Mosandrium 14, 422.
 Multiple Proportionen 76.
 Musivgold 436.

N.

Natrium 330.
 "-alaun 417.
 "-amalgam 380.
 "-amid 329, 343.
 "-borat 342.
 "-bromid 333.
 "-carbonat 336—340.
 "-chlorat 333.
 "-chlorid 332.
 "-dichromat 451.
 "-hyperchlorat 333.
 Natriumhyposulfid 335.
 "-jodate 333.
 "-jodid 333.
 "-nitrat 340.
 "-nitrit 340.
 "-oxyde 331.
 "-phosphate 341.
 "-pyrantimoniat 342, 343.
 "-silicat 342.
 "-sulfantimoniat 254.
 "-sulfate 333, 334, 335.
 "-sulfite 335.
 "-sulfostannat 436.
 "-stannat 436.
 "-thiosulfat 335.
 Natronglas 357.
 "-hydrat 331.
 "-lauge 332.
 "-salpeter 340.
 "-wasserglas 342.
 Negativ, fotogr. 401.
 Neodym 14, 420.
 Neusilber 395, 484.
 Nichtmetalle 4.
 Nickel 483.
 "-glanz 483.
 "-kohlenoxyd 264, 484.
 "-oxyd 484.
 "-salze 483, 484.
 "-sulfür 484.
 "-tetracarbonyl 264, 484.
 Niob 254, 255.
 "-säure 255.
 "-wasserstoff 255.
 Nitrate 228, 230.
 Nitrilsulfonsäure 225.
 Nitrite 228, 230.
 Nitrogenium 133.
 Nitrometalle 234.
 Nitrose Säure 235.
 Nitrosulfonsäure 234.
 Nitrosylchlorid 231.
 "-säure 239.
 "-schwefelsäure 234.
 "-schwefelsäureanhydrid 235.
 "-schwefelsäurechlorid 235.
 "-silber 240.
 Nitroxychlorid 230.
 Nitrum 133.
 Nitrylchlorid 230.
 Nordhäuser Schwefelsäure 218.
 Normale Säuren 227, 256.

O.

Objectivrohr 498.
 Occlusion 492.
 Ocularrohr 498.
 Oelbildendes Gas 173.
 Olivin 370.
 Opal 268.
 Organische Verbindungen 170.
 Orthit 405.
 Orthoklas 417.
 Orthokieselsäure 269.
 " -phosphorsäure 243.
 " -säuren 227, 256.
 " -salpetersäure 227, 229.
 Osmium 489, 490.
 " -chloride 490.
 " -säure 490.
 " -tetroxyd 490.
 Osmose 269.
 Oxyammoniak 146.
 Oxydation 90, 177.
 Oxydationstheorie 112.
 Oxyde, basische 91, 299.
 " indifferente 91.
 " säurebildende 91, 194.
 " salzbildende 284.
 Oxygenium 90.
 Ozon 91, 111.

P.

Palladium 487, 491.
 " -chlorid 493.
 " -chlorür 493.
 " -jodür 493.
 " -oxyde 493.
 " -wasserstoff 47, 492.
 Pariser Blau 482.
 Parkesiren 396.
 Passivität des Eisens 474.
 Pattinsoniren 396.
 Pecherz 458.
 Pentathionsäure 224.
 Peridot 270.
 Periodicität der Valenz 284.
 Periodisches System 277.
 Perjodate 203.
 Perlasche 326.
 Permanentweiss 361, 441.
 Perowskit 172.
 Permolybdänsäure 456.

Perschwefelsäure 211.
 Petroleumquellen 171.
 Philippium 14, 422.
 Phlogiston 132.
 Phosgengas 264.
 Phospham 247.
 Phosphamide 247.
 Phosphate 242.
 Phosphite 242.
 Phosphonium 156.
 Phosphor 150.
 " Atomgewicht 152.
 " gelber 151.
 " metallischer 152.
 " Nachweis 152.
 " rother 152.
 Phosphorbromide 159, 246.
 " -bronze 395.
 " -chlorid 157.
 " -chlorobromid 159.
 " -chlorür 157, 246.
 " -fluorid 159.
 Phosphorige Säure 242.
 Phosphorigsäure-Anhydrid 243.
 Phosphorit 350, 355.
 Phosphorjodide 159.
 " -molybdänsäure 456.
 " -oxybromid 159.
 " -oxychlorid 158.
 " -pentachlorid 157, 247.
 " -pentoxyd 245.
 " -salz 346.
 " -salzperlen 341.
 " -säure 243.
 " -säureanhydrid 245.
 " -sulfochlorid 158.
 " -tetraoxyd 243.
 " -trichlorid 157.
 " -trioxyd 243.
 " -vergiftungen, Nachweis 152.
 " -wasserstoffe 153, 155.
 Photographie 401.
 Pinksalz 435.
 Platin 487, 493.
 Platinamide 496.
 " -amine 496.
 " -basen 496.
 " -chlorid 494.
 " -chlorür 495.
 " -chlorwasserstoff 494.
 " -cyanwasserstoff 496.
 " -erz 488.

Platinmetalle 487.
 " -metalle, Atomgewicht der 282,
 493.
 " -mohr 494.
 " -oxyde 495.
 " -säure 495.
 " -salmiak 495.
 " -schwamm 489, 494.
 Platosamine 496.
 Plumbate 439.
 Pollux 329.
 Polychromate 449.
 " -kieselsäuren 270.
 " -säuren 218.
 " -thionsäuren 222.
 Porzellan 417.
 Porzellanthon 417.
 Potasche 326.
 Praecipitat, weisser 383.
 Präparirsalz 436.
 Praseodym 14, 420.
 Process, basischer 473.
 Proportionen, constante 74.
 " multiple 76.
 Puddelprocess 472.
 Puddelstahl 472.
 Purpureokobaltchlorid 487.
 Pyrit s. Schwefelkies.
 Pyroantimonsäure 252, 253.
 " -arsensäure 249.
 Pyrochlor 273.
 Pyrolusit 461, 464.
 Pyromorphit 437.
 Pyrophor-Eisen 469.
 Pyrosäuren 218, 241, 244, 249.
 " -phosphorsäure 244.
 " -schwefelsäure 218, 219.
 " -sulfurylchlorid 225.
 Pyrrhosiderit 477.

Q.

Quadrantoxyde 301.
 Quarz 268.
 Quarzit 268.
 Quecksilber 377, 379.
 " -chlorid 382.
 " -chlorür 380.
 " -fahlerz 379.
 " -jodid 383.
 " -jodür 381.
 " -oxychlorid 198.

Quecksilberoxyd 384.
 " -oxydul 382.
 Quellwasser 100.

R.

Radicale 196.
 " zusammengesetzte 455.
 Raseneisenstein 468, 477.
 Rauchtogas 268.
 Reaction, basische, saure 63.
 " endothermische 19, 70.
 " exothermische 19, 70.
 " inverse, unkehrbare 101,
 105.
 Realgar 160, 250.
 Reduction 67, 91.
 Regenwasser 99.
 Reste 189, 196.
 Rhodankalium 266.
 Rhodium 491.
 Roheisen 469, 470.
 Rohschwefel 116.
 Roseokobaltchlorid 487.
 Rose's Metall 444.
 Rothbleierz 436, 441.
 " -eisenstein 468, 477.
 " -giltigerz 396.
 " -kupfererz 389, 391.
 " -spiesglanz 253.
 " -zinkerz 373.
 Rubidium 329, 330.
 Rubin 409, 412.
 Ruthenium 489.
 Rutheniumsäure 490.
 " -tetraoxyd 490.
 Rutil 272.

S.

Säureanhydrid 229.
 " -chloride 220.
 Säuren 63, 91, 194, 203, 303.
 " einbasische 195.
 " Hydrate der 203.
 " mehrbasische 195.
 Säureradicale 196.
 " -reste 196.
 Salicor 336.
 Salmiak 345.
 Salmiakgeist 142.
 Sal mikrocösmicum 346.

- Salpeter 324.
 " cubischer 340.
 " -plantagen 324.
 " -säure 228.
 " -säure, rothe, rauchende 230.
 " -säureanhydrid 230.
 Salpetrige Säure 232.
 Salpetrigsäure-anhydrid 231.
 Salzbilder 50.
 Salze 64, 301.
 " basische 302.
 " gegenseitige Umsetzung 313.
 " gemischte 302.
 " neutrale 205.
 " primäre 205.
 " saure 205.
 " secundäre 205.
 Salzgärten 332.
 " -quellen 332.
 " -säure 61.
 Samarium 421.
 Samarskit 418—422.
 Sand 268.
 Sandstein 268.
 Saphir 409, 412.
 Sassolin 276.
 Sauerbrunnen 257.
 Sauerstoff 87, 217, 354, 439.
 " activer 91.
 " Atomgewicht 107.
 " oxydirter 94.
 " -gruppe, Zusammenstellung 127.
 " -säuren 63.
 " -salze 64.
 Scandium 419.
 Scheelbleierz 457.
 Scheele's Grün 394.
 Scheelit 457.
 Scheidewasser = Salpetersäure.
 Scherbenkobalt 160.
 Schiesspulver 325.
 Schlacke 472.
 Schlippe'sches Salz 254.
 Schmelzpunkt, abh. vom Druck 97.
 Schmiedeeisen 470.
 Schnee 96.
 Schneewasser 99.
 Schnellloth 438.
 Schriftez 126, 403.
 Schwarzkupfer 389.
 Schwefel 116.
 Schwefel, regenerirter 338.
 " -ammonium 347.
 " -arsenige Säure 251.
 " -arsensäure 251.
 " -blei 441.
 " -blumen 116.
 " -bromür 124.
 " -calcium 358.
 " -cyankalium 266.
 " -chlortür 124.
 " -dichlorid 124.
 " -dioxyd 205.
 " -eisen 476, 478.
 " -heptoxyd 211.
 " -hyperoxyd 211.
 " -jodür 124.
 " -kies 468, 478.
 " -kobalt 485.
 " -kohlenstoff 265.
 " -leber 328.
 " -milch 118, 328.
 " -phosphor 247.
 " -säure 212.
 Schwefelsäure, Amidderivate 224.
 " Chloride 220.
 " destillirte 216.
 " englische 216.
 " Hydrate der 217.
 " Nordhäuser 218.
 " rauchende 218.
 " wasserfreie 216.
 Schwefelsäureanhydrid 210.
 Schwefelsesquioxyd 209.
 " -tetrachlorid 124.
 " -trioxyd 210.
 " -wasserstoff 120.
 " -wismuth 442.
 " -zinn 434, 436, 438.
 Schweflige Säure 208.
 Schwefligsäureanhydrid 205.
 Schweisseisen 470.
 Schweisstahl 470.
 Schweizer'sches Reagenz 393.
 Schwermetalle 366.
 Schwerspath 359, 361.
 Selen 125.
 " -dioxyd 225.
 Seleniate 225.
 Selenigsäureanhydrid 225.
 Selenite 225.
 Selensäure 225.
 " -wasserstoff 126.

- Senarmontit 252.
 Serpentin 370.
 Sicherheitslampe 178.
 Silber 385, 396.
 Silberchlorit 198.
 Silber, chromsaures 452.
 Silberglanz 396, 402.
 " -kupferglanz 396.
 " -legirungen 398.
 " -münzen 398.
 " -nitrat 401.
 " -oxyde 398, 399.
 " -salze 400—402.
 Silicate 270.
 Silicium 180.
 Siliciumbromid 182.
 " -bromoform 183.
 " -bronze 395.
 " -carbid 184.
 " -chlorid 181.
 " -chloroform 182.
 " -dioxyd 268.
 " -disulfid 270.
 " -fluorid 183.
 " -fluorwasserstoff 184.
 " -jodid 182.
 " -jodoform 183.
 " -kohlenstoff 184.
 " -wasserstoff 181.
 Smalte 485.
 Smaragd 371.
 Smirgel 409.
 Soda 336.
 Soda, calcinirte 338.
 " krystallisirte 338.
 " Kryolith 339.
 " natürliche 336.
 " Ammoniak 339.
 " Leblanc 337.
 " elektrolytische 339.
 " rohe 337.
 Sodarückstand 337.
 Soffionen 276.
 Solvay's Sodaverfahren 339.
 Soolquellen 332.
 Spannkraft, chemische 9.
 " der Dämpfe 98.
 Spatheisenstein 468, 476.
 Specif. Gewicht der Gase 44.
 " " der Metalle 288.
 " " " Volum 289.
 " " " Wärme 291.
 Spectralanalyse 496.
 " -apparat 497, 499.
 " -linien, umgekehrte 501.
 " " " Gesetzmässigkeit 501.
 Spectroskop 497, 499.
 Spectrum, continuirliches 497.
 Speiskobalt 484.
 Spiegeleisen 470.
 Spinell 414.
 Spiritus fumans Libavii 434.
 Stabeisen 472.
 Stahl 470.
 Stalactite 357.
 Stangenschwefel 116.
 Stannate 436.
 Stannichlorid 434.
 Stanniol 432.
 Stannisulfat 436.
 Stannochlorür 433.
 " -hydroxyd 434.
 " -sulfat 434.
 Stassfurter Kalisalzlager 317, 321, 368.
 Status nascens 54, 83, 113.
 Steinkohle 169.
 Steinsalz 330, 332.
 Stereochromie 328.
 Stibium 164.
 Stickoxyd 236.
 Stickoxydkaliumsulfid 147.
 Stickoxydul 238.
 Stickstoff 129, 354.
 " Atomgewicht 145.
 " Darstellung 354.
 " -ammonium 347.
 " -calcium 350.
 " -calomel 381.
 " -cyanitan 272.
 " -diammonium 364.
 " -dioxyd 232.
 " -gruppe 129.
 " -kohlenoxyd 265.
 " -magnesium 370.
 " -natrium 342.
 " -pentoxyd 230.
 " -quecksilberoxydul 381.
 " -silber 402.
 " -tetroxyd 232.
 " -trioxyd 231.
 " -wasserstoffe 140.
 " -wasserstoffsäure 148.
 Stoechiometrie 73, 76.
 Strass 358.

Strontianit 358.
 Strontium 349, 358.
 Strontiumcarbid 358.
 „ -oxyd 359.
 „ -salze 359.
 Structur, chemische 186, 190, 192.
 Struvit 37.
 Sublimat 382.
 Suboxyde 301.
 Substitution 179, 188.
 Sudsalz 332.
 Suffionen 276.
 Sulfamid 224.
 Sulfaminsäure 224.
 Sulfhydrate 121.
 Sulfimid 224.
 Sulfite 208.
 Sulfite, Isomerie der 335.
 Sulfogruppe 222.
 „ -kohlenensäure 266.
 „ -molybdänsäure 456.
 „ -salze 251.
 „ -stannate 434.
 Sulfurylchlorid 207, 220.
 „ -gruppe 220.
 „ -hydroxylchlorid 220.
 Sumpfgas 171.
 Superoxyde 300.
 Superphosphat 356.
 Sylvit 321.
 Sympathetische Tinte 485.
 Synthese 4.
 System, periodisches 277.

T.

Tachydrit 321.
 Talk 370.
 Talkspath 366.
 Tantal 254, 255.
 Tantalite 255.
 Tantalsäure 255.
 Tellur 126.
 Tellurblei 126.
 „ -dioxyd 226.
 Tellurige Säure 226.
 Tellursäure 226.
 „ -säureanhydrid 226.
 „ -wasserstoff 127.
 Temperatur, kritische 48, 49.
 Tempern 472.
 Tension, der Dämpfe 99.
 Terbinerde 421, 422.
 Terbium 14, 422.
 Tetartoëdrische Formen 27.
 Tetraborsäure 276.
 „ -chloraethylen 179.
 „ -hydroxylschwefelsäure 217.
 „ -thionsäure 223.
 Thallium 422, 426.
 „ -alaun 427.
 „ -chlorür 427.
 „ -säure 428.
 Thalliverbindungen 427.
 Thalloverbindungen 427.
 Thenard's Blau 486.
 Theorie, dualistische 306.
 „ elektrochemische 304.
 „ der Lösungen 311.
 Thermische Atomgewichte 294.
 Thermochemie 15, 70, 102, 115, 122,
 209, 226, 267, 316, 376.
 Thierkohle 169.
 Thionylchlorid 207.
 Thioschwefelsäure 221.
 „ -sulfate 221.
 Thomasphosphatmehl 473.
 Thomasschlacke 255, 356, 473.
 Thon 409, 417.
 Thonerde 409, 412, 414.
 Thonerde, technische Gewinnung 414.
 Thonerdehydrate 413.
 Thorit 273, 418.
 Thorium 271, 273, 274.
 Thulium 14, 421, 422.
 Tigerauge 268.
 Tinctura Jodi 57.
 Tinkal 342.
 Tinte, sympathetische 485.
 Titan 271, 272.
 Titaneisen 271, 272.
 Titanoxyde 271, 272.
 Tomback 395.
 Torf 170.
 Tridymit 268.
 Trijodstickstoff 149.
 Trimorphie 37.
 Triphyllin 343.
 Trithionsäure 223.
 Trons 336.
 Tungstein 457.
 Tungstène 457.
 Turpetum minerala 384.
 Turnbull's Blau 482.

U.

- Uchatiusstahl 473.
 Ueberbromsäure 201.
 " -chlorsäure 200.
 " -chromsäure 454.
 " -jodsäure 203.
 " -mangansäure 466.
 " -molybdänsäure 456.
 " -osmiumsäure 490.
 " -rutheniumsäure 490.
 " -ruthens. Kalium 490.
 " -sättigte Lösungen 334.
 " -schwefelsäure 112, 211.
 " -schwefelsäure, Constitution 223.
 " -schwefelsaures Ammoniak 345.
 " " Baryum 361.
 " " Kalium 324.
 " -wolframsäure 457.
 Ultramarin 418.
 Unterbromige Säure 201.
 " -chlorige Säure 197.
 " -chlorsäure 198.
 " -jodige Säure 202.
 " -phosphorige Säure 242.
 " -phosphorsäure 244.
 " -salpetersäure 232.
 " -salpetrige Säure 239.
 " -schweflige Säure 221, 435.
 Uran 444, 458.
 Uranate 459.
 Uranoxydoxydul 459.
 " -oxydul 458.
 " -pecherz 458, 459.
 " -säure 459.
 " -tetroxyd 459.
 Uranyl 458.
 Uranylverbindungen 458, 459.
 Urao 336.

V.

- Valenz der Elemente 186.
 " Periodicität 284.
 " wechselnde 190, 191.
 Vanadin 254, 255.
 Vanadinbleierz 255.
 " -säuren 255.
 Vasec 56, 336.
 Verbindungen, atomistische 192.
 " chemische 3.
 " molekulare 192.
 " organische 170.

- Verbindungsformen 388.
 Verbindungsgewicht 75, 189.
 Verdampfungswärme 99.
 Vergoldung 405.
 Vernickelung 484.
 Versilberung 401, 402.
 Verwandtschaft, chemische 10.
 Vitriolöl 218.
 Vivianit 476.
 Volum, kritisches 48.
 " spezifisches 44.
 Volungesetze der Gase 80.

W.

- Wackenroder'sche Flüssigkeit 224.
 Wärme, latente 98.
 " spezifische 291.
 " strahlende 7.
 Wärmeeinheit 70, 98.
 Wärmeentwicklung, Grundsatz der
 grössten 20, 71, 72.
 Wärmetönung 19, 70.
 Werthigkeit 186, 192.
 Waschgold 403.
 Wasser 96.
 " destillirtes 100.
 " Dissociation 102.
 " Elektrolyse 101.
 " Molekularformel 107.
 " natürliches 99.
 " Thermochemie 102.
 " Zusammensetzung 106.
 Wassergas 262.
 Wasserglas 268, 327, 342.
 Wasserstoff 39.
 " chem. Eigenschaften 45.
 " physikal. " 43.
 Wasserstoffkalium 318.
 " -natrium 318.
 " -pentasulfid 123.
 " -polysulfid 123.
 " -säuren 64.
 " -salze 303.
 " -superoxyd 110.
 " -verbindungen, der Me-
 talle 283.
 Weissbleierz 436, 441.
 Weissspiesglanz 252.
 Weldon-process 464.
 " -schlamm 465.
 Werkblei 437.

Werk Silber 397.
 Wind 471.
 Wismuth 166, 442.
 Wismuthglanz 442, 444.
 „ -nitrat 443.
 „ -säure 443.
 Witherit 359, 362.
 Wolfram 444, 457.
 Wolframbronze 458.
 „ -saure Salze 457.
 „ -stahl 458.
 Wollastonit 356.
 Wood's Metall 444.

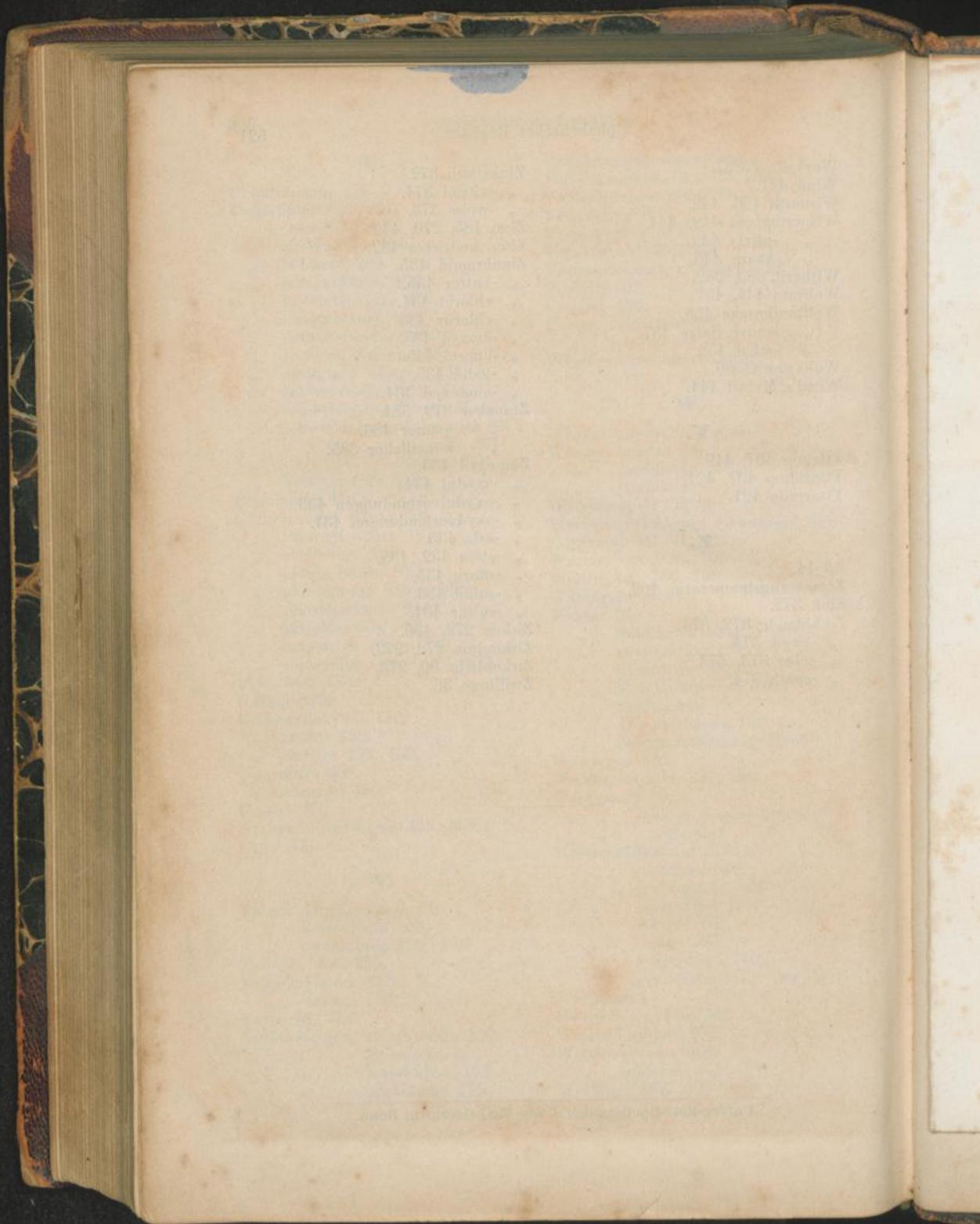
Y.

Yttrium 407, 419.
 Ytterbium 407, 421.
 Yttererde 421.

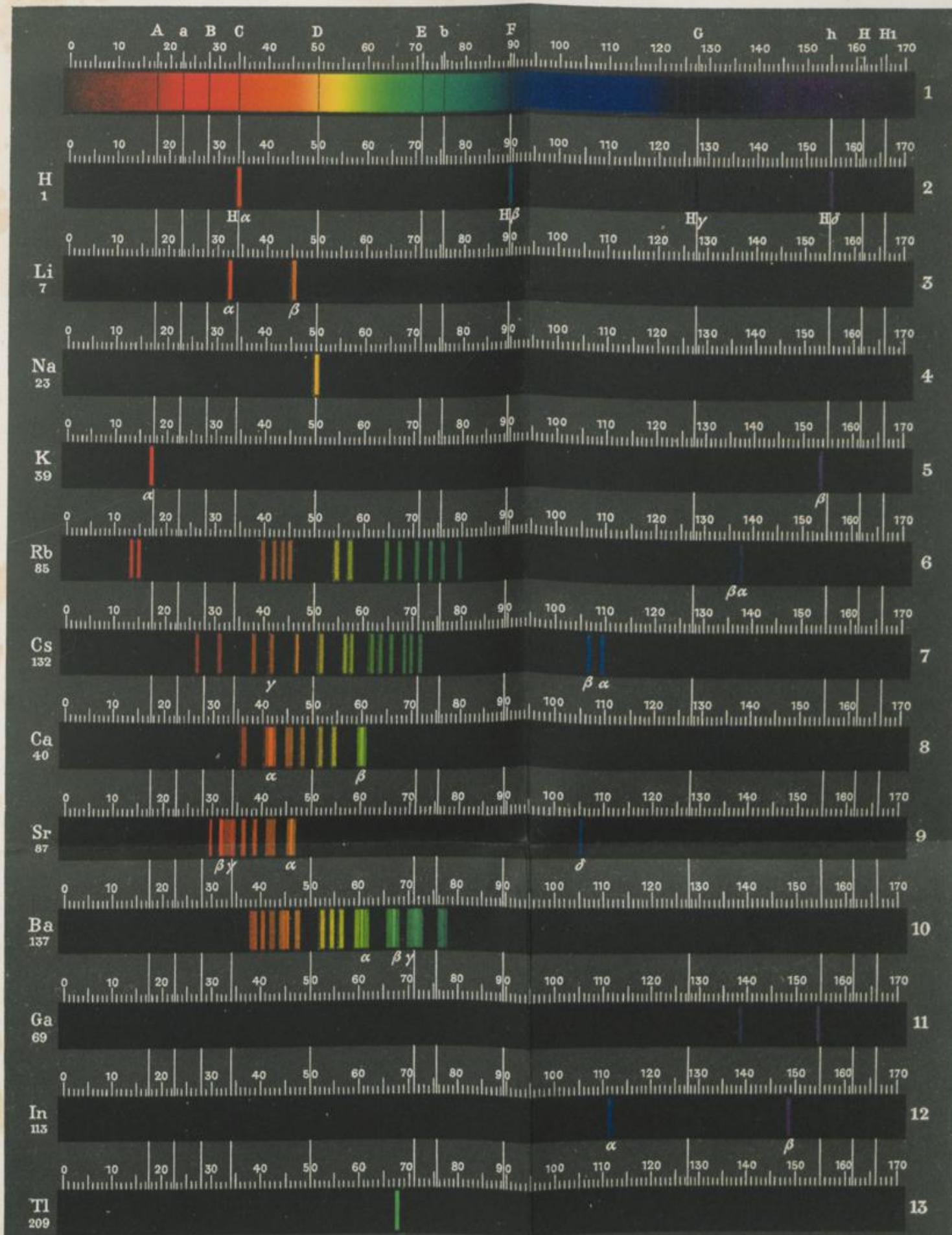
Z.

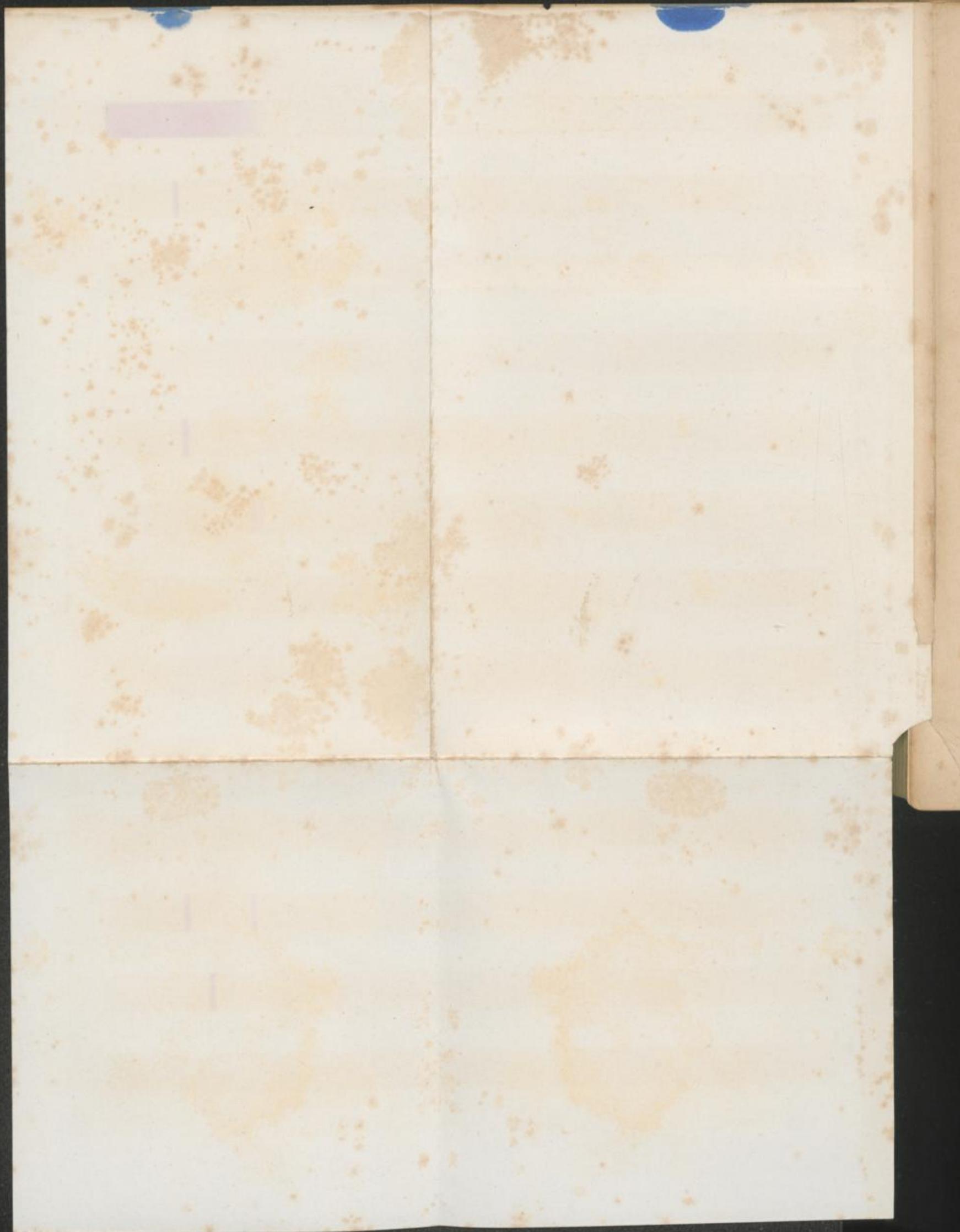
Zβ 14.
 Zersetzungstemperatur 102.
 Zink 372.
 Zinkblende 372, 374.
 „ -oxyd 373.
 „ salze 373, 374.
 „ -spath 374.

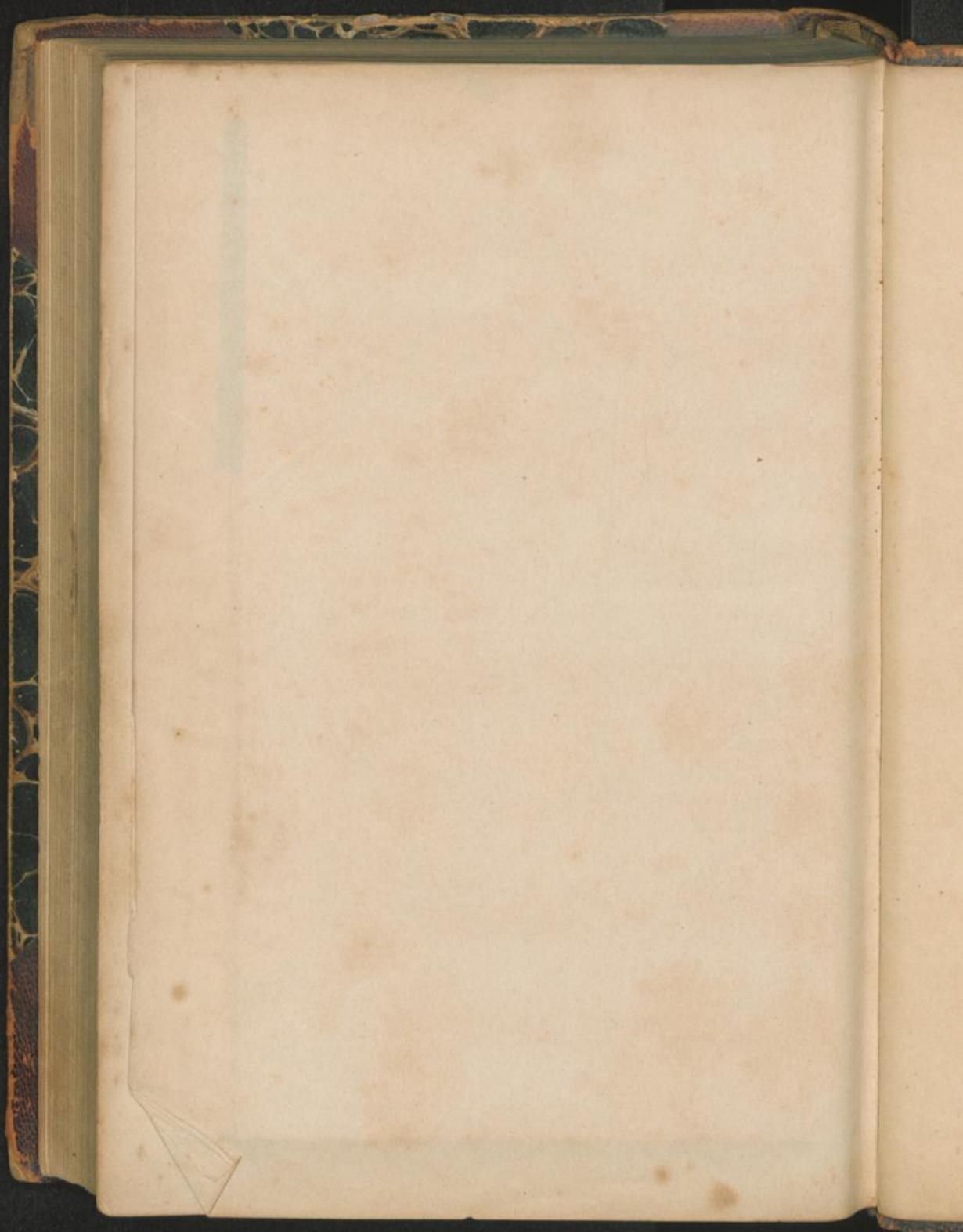
Zinkstaub 372.
 „ -vitriol 374.
 „ -weiss 373.
 Zinn 185, 270, 432.
 Zinn, moirirtes 432.
 Zinnbromid 435.
 „ -butter 435.
 „ -chlorid 434.
 „ -chlorür 433.
 „ -dioxyd 435.
 „ -fluorid 435.
 „ -jodid 435.
 „ -monoxyd 434.
 Zinnober 379, 384.
 „ grüner 486.
 „ künstlicher 385.
 Zimnoxyd 435.
 „ -oxydul 434.
 „ -oxydulverbindungen 433.
 „ -oxydverbindungen 434.
 „ -salz 433.
 „ -stein 432, 435.
 „ -säure 435.
 „ -sulfid 436.
 „ -sulfür 434.
 Zirkon 272, 430.
 Zirkonium 272, 273.
 Zirkonlicht 90, 273.
 Zwillinge 36.

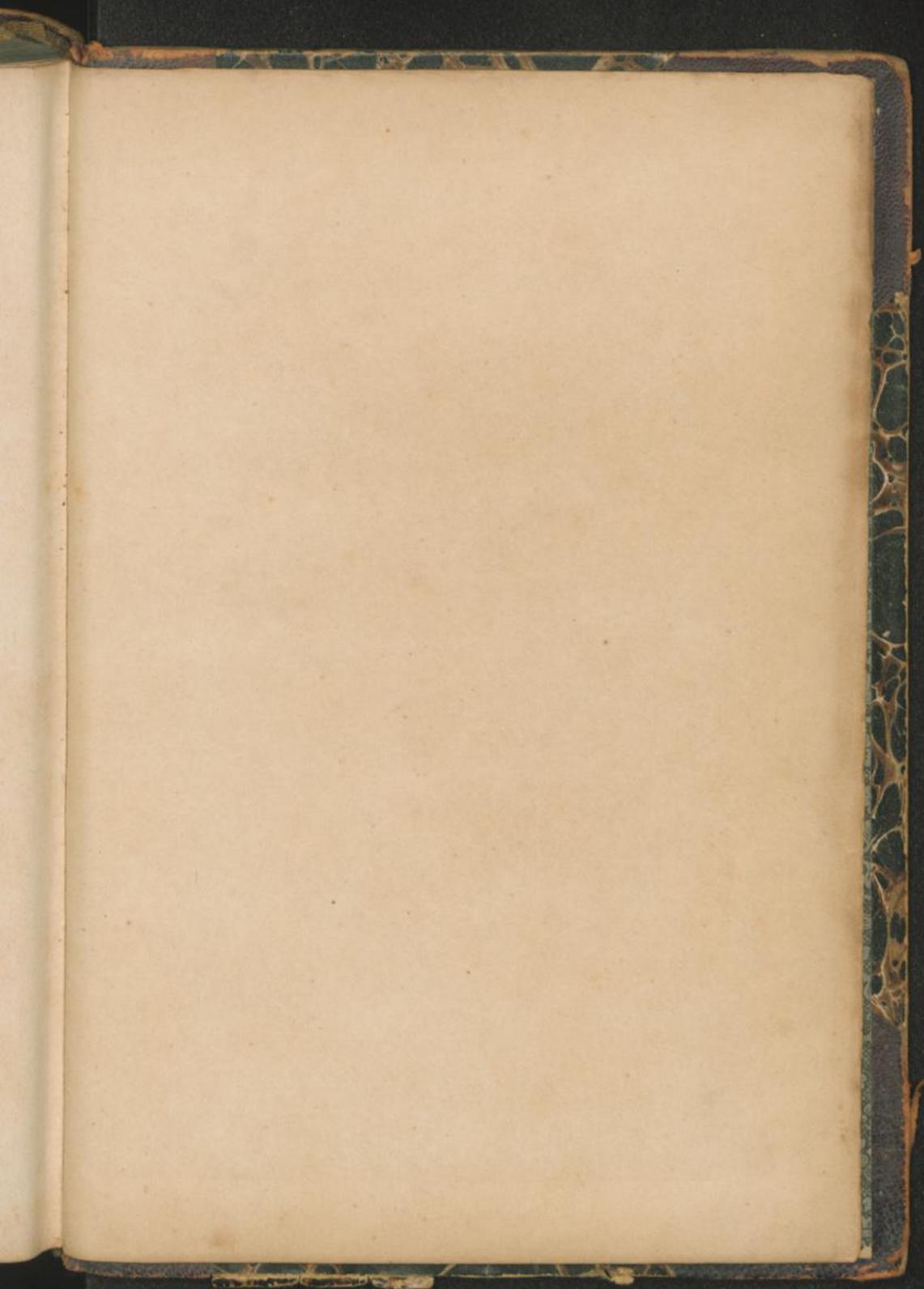


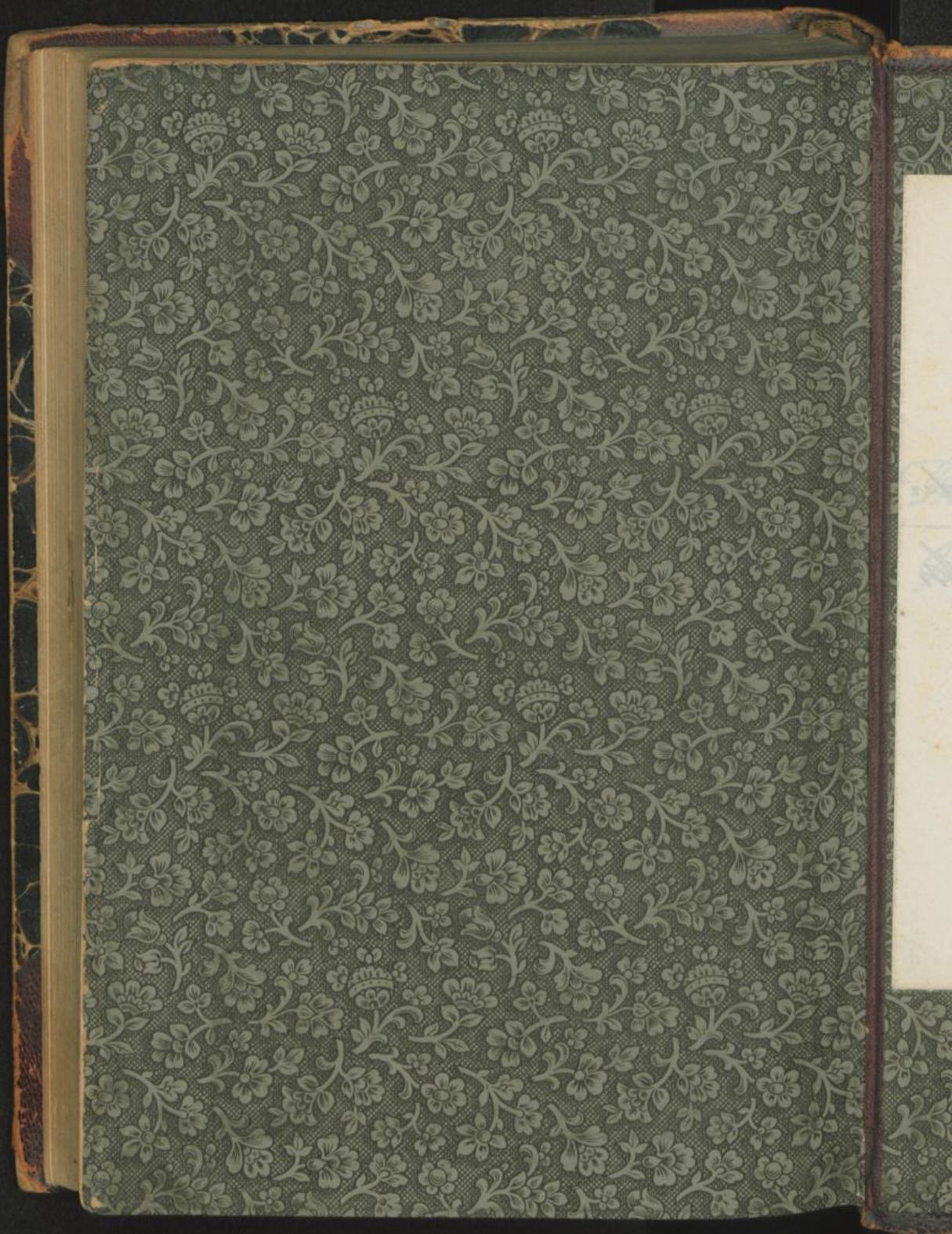












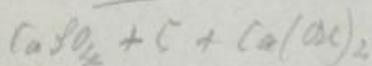
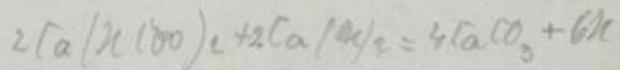
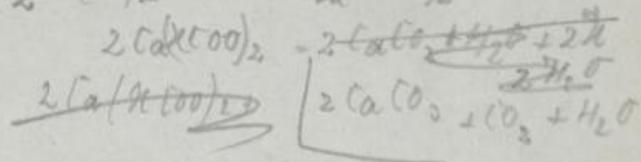
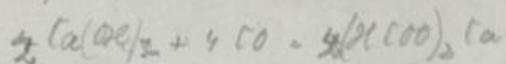
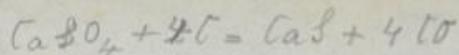
J. ANTOINE
DE
D^r JULIEN RASPAIL
53, RUE LA BRUYÈRE
PARIS-6

Monsieur le Docteur
Raspail
Monsieur le Docteur

LABORATOIRES
DU
D^r JULIEN RASPAIL
52, RUE LA BRUYÈRE
PARIS-9^e

Héritage du Dr. F. Leyden.

Demande chez M. Westhaus, Wiesbaden,
Marktplatz 26.



ВНИМАНИЕ

ВЪЗРАСТЪТ НА ЧИТАТЕЛЯ

Д. ЗАГЛЕДЪТЪ НА ЧИТАТЕЛЯ

ПРЕДЪЗЛАЖАВА

