

Cement ist wahrscheinlich ein Doppelsilicat von Calcium und Aluminium; cf. pag. 128, Anm. 1.

Auch der blaue Lasurstein, *lapis lazuli*, ist ein Doppelsilicat von Aluminium mit Natrium, das ausserdem noch Schwefel enthält; seine Constitution kennt man bis jetzt noch nicht. Er wird als Edelstein sehr geschätzt und sein schön blaues Pulver kam früher unter dem Namen »Ultramarin« als kostbare Substanz in den Handel. Gegenwärtig stellt man letzteres künstlich dar durch Erhitzen eines Gemenges von Thon, Soda oder Natriumsulfat, Schwefel und Holzkohle.¹⁾

Bei den Elementen der IV. Gruppe:

- | | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------|---------------|
| | 2. Kohlenstoff, | | 3. Silicium, |
| | | | 5. Germanium, |
| 4. Titan, | | 7. Zinn, | |
| 6. Zirconium, | | 11. Blei, | |
| 8. Cer, ²⁾ | | | |
| 12. Thorium, ³⁾ | | | |

¹⁾ Zuerst wird bei Luftabschluss erhitzt, wobei eine grüne Masse — das »grüne Ultramarin« entsteht. Dies wäscht man mit Wasser und erhitzt es nach dem Trocknen mit Schwefelpulver bei Luftzutritt gelinde bis zum Auftreten der gewünschten Blaufärbung — »blaues Ultramarin«. Salzsäure zersetzt das Ultramarin, indem die blaue Farbe unter Abscheidung von Schwefel und Freiwerden von Schwefelwasserstoff verschwindet, weshalb im Ultramarin neben dem Natriumaluminiumsilicat noch die Existenz eines Natriumpolysulfides angenommen wird. Auch »violette« und »rothes Ultramarin« lässt sich darstellen, wenn man über das gewöhnliche Ultramarin zwischen 100 bis 150° Luft und Chlorwasserstoff leitet.

²⁾ Das Cer, $Ce = 141.1$, bildet, entsprechend der für die IV. Gruppe charakteristischen Oxydform, RO_2 , das Dioxyd, CeO_2 , ein weisses, schwach gelbstichiges Pulver, dessen Salze, die Cerisalze, roth oder gelb sind. Vom Cer kennt man noch das Oxyd, Ce_2O_3 , ein bläulich graues Pulver, das mehr basische Natur besitzt als das Dioxyd und die Cerosalze liefert; vgl. auch pag. 169, Anm. 1.

³⁾ Vgl. pag. 37, Anm. 1.

welche vorwiegend Verbindungen der Form, RO_2 resp. RX_4 , geben, kommt der metalloïde Habitus mehr zum Vorschein, obwohl im Allgemeinen ähnliche Verhältnisse obwalten wie in der III. Gruppe; cf. pag. 168 f. Das typische Element der Gruppe, der Kohlenstoff, ist ein wahres Metalloïd, gleich dem Silicium, dem Element mit »niedrigstem Atom-Gewicht« in den unpaaren Reihen, was sich schon durch die Fähigkeit zur Bildung der Hydrüre, CH_4 resp. SiH_4 , kundgibt. Aber gerade dadurch unterscheidet sich die IV. Gruppe von der III., denn in der letzteren hält den dem Silicium analogen Platz das Aluminium, ein Leichtmetall, besetzt, und nur der sowohl schwach basische, als auch schwach saure Charakter seines Oxydes, Al_2O_3 , verräth den Uebergang zu dem hauptsächlich als schwache Säure fungirenden Siliciumdioxyd, SiO_2 , welches gar keine basischen Eigenschaften mehr aufweist. In Uebereinstimmung mit den Beziehungen der III. Gruppe gehören jedoch die weiteren Elemente der »Silicium-Reihe«, das Germanium, Zinn, Blei zu den Schwermetallen, wenn auch, in Folge ihrer Analogie mit dem Silicium, ihre Dioxyde, GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 , mehr metalloïden Charakter besitzen, als dies bei den Oxyden, R_2O_3 , der Schwermetalle Gallium, Indium, Thallium, den entsprechenden Gliedern der »Aluminium-Reihe« der Fall ist. Dann zeigen die Dioxyde, RO_2 , von Titan,¹⁾

¹⁾ Das Titan, $Ti = 48.0$, ist ziemlich selten, es findet sich, analog dem Zinn, in Form des Dioxydes, TiO_2 , als Rutil, Anatas, Brookit und in Titanaten—Perowskit, TiO_3Ca , Titaneisen, TiO_3Fe . Das metallische Titan wird durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorid mit Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre als graues Pulver erhalten: $TiFl_6K_2 + 4Na = Ti + 4FlNa + 2FlK$; an der Luft verbrennt es und zersetzt Wasser beim Kochen. Das Chlorid, $TiCl_4$, eine farblose Flüssigkeit raucht an der Luft und zersetzt sich dabei in Salzsäure und Titansäure, $Ti(OH)_4$. Letztere scheidet sich aus der Lösung des Chlorids auf Zusatz von Ammoniak ab als weisses amorphes Pulver, das über Schwefelsäure ein Mol. Wasser verliert: $TiO(OH)_2$. Beide Hydroxyde geben beim Glühen weisses amorphes Titandioxyd, TiO_2 , welches, im Wasserstoffstrom erhitzt, zu dem Oxyd, Ti_2O_3 , reducirt wird. Die Hydroxyde, $Ti(OH)_4$ resp. $TiO(OH)_2$, sind sowohl schwache Säuren — sie lösen sich in Alkalien zu

Zircon,¹⁾ (Cer) und Thorium,²⁾ also der Metalle der paaren Reihen, entschieden mehr basischen Charakter, als jene von Germanium, Zinn und Blei, ein Verhältniss, das auch bei den Oxyden der Elemente der »Scandium-Reihe« gegenüber denjenigen der »Aluminium-Reihe« vorhanden ist; cf. l. c. Als typisches Element steht der Kohlenstoff dem Silicium sehr nahe, wie dies aus den Eigenschaften der Körper selbst und ihrer Verbindungen deutlich hervorgeht; cf. pag. 27.

Kohlenstoff.

C = 12.0.

Der Kohlenstoff, Carboneum, kommt natürlich in freiem Zustande vor, und zwar als Diamant und Graphit. Er ist ferner ein nie fehlender Bestandtheil der organischen Körper, welche beim Glühen unter Luftabschluss einen Theil des Kohlenstoffs in Form amorpher Kohle hinterlassen. Darum findet sich der Kohlenstoff auch in den fossilen, durch langsame Verwesung von pflanzlichen Gebilden entstandenen Producten, wie Torf,

Titanaten, wie $TiO_2 K_2$ — als auch schwache Basen, z. B. $(SO_4)_2 Ti \cdot 3 H_2O$, normales Sulfat; $SO_4(TiO)$, basisches Sulfat. Die Verbindungen des Sesquioxydes, $Ti_2 O_3$, sind meist grün oder violett, die Salze des ausserdem noch existenzfähigen Monoxydes, TiO , schwarz oder braun. Mit Stickstoff verbindet sich das Titan leicht in verschiedenen Verhältnissen.

¹⁾ Das Zircon, $Zr = 90.5$, findet sich nur selten in dem gleichnamigen Mineral Zircon, (Hyacinth), $SiO_4 Zr$. Das dem Titan analog dargestellte metallische Zircon hat das spec. Gew. 4.15. Seine Verbindungen sind jenen des Titans sehr ähnlich, doch löst sich die Zirconsäure, $Zr(OH)_4$, nicht mehr in Alkalilaugen und geht nur mit schmelzendem Alkali in Lösung. Das Zirconsulfat, $(SO_4)_2 Zr$, eine weisse Masse, ist in heissem Wasser löslich.

²⁾ Thorium, $Th = 232.5$, ein ebenfalls seltenes Element, ist enthalten im Thorit, Orangit, Monazit und ähnlichen Mineralien. Das Metall erhält man durch Glühen von Kaliumthorchlorid, $ThCl_6 K_2$, mit Natrium als weissgraues mikrokristallines Pulver vom spec. Gew. 11.0. Entsprechend dem hohen Atom-Gewicht des Thoriums hat das Thoridioxyd, die »Thorerde«, ThO_2 , nur mehr basischen Charakter. Das Sulfat, $(SO_4)_2 Th$, krystallisirt mit 9 Wasser monoklin. — Es wächst also in der Reihe, Ti, Zr, Th , die Basicität der Oxyde, RO_2 , successive mit dem Atom-Gewicht; cf. pag. 31.

Braunkohle, Steinkohle, Anthracit. Gebunden an Wasserstoff, bildet er das Steinöl oder Petroleum, sowie den Asphalt. In der Luft ist der Kohlenstoff enthalten als Kohlendioxyd, CO_2 , das seinerseits in Verbindung mit Kalk, Magnesia, als Marmor, Kalkstein, Dolomit sich an dem Aufbau vieler Mineralien und ganzer Gebirgszüge betheilt. In seinen drei *allotropen Modificationen*,¹⁾ dem krystallisirten Diamant,²⁾ dem krystallin-amorphen Graphit,³⁾ der amorphen

¹⁾ Wenn Körper bei gleicher chemischer Zusammensetzung ein verschiedenes Verhalten aufweisen, so werden sie *isomere* genannt. Die Isomerie (von ἴσος, gleich, μέρος Theil) der elementaren Körper bezeichnet man als *Allotropie* (von ἄλλος, anderer, τρόπος, Beschaffenheit); häufig wird dieselbe dadurch veranlasst, dass die Anzahl der Atome im Moleküle der allotropen Modificationen verschieden gross ist.

²⁾ Der **Diamant** kommt hauptsächlich in Ostindien, Brasilien, am Capland vor; er findet sich meist in angeschwemmtem Boden, seltener eingewachsen in einem Glimmerschiefer »Itacolunit« (Brasilien), in einem Talkschiefer »Xanthophyllit« (Ural). Er krystallisirt regulär, in der Form des Hexakisocctaëders, cf. pag. 26, Anm., des Hexakistetraëders, manchmal in der des Octaëders. Die Krystalle sind gewöhnlich farblos und durchsichtig; aber es treten auch graue, braune, gelbe, seltener blaue, rothe und schwarze Diamanten auf. Das spec. Gew. des Diamanten beträgt 3.5; er besitzt einen eigenthümlichen Glanz, bricht das Licht stärker und ist härter (cf. pag. 172, Anm. 3) als irgend ein anderer Körper. Zwischen den Polen einer starken Batterie erweicht der Diamant etwas und verwandelt sich in eine »graphitähnliche« Masse. In Sauerstoff erhitzt, verbrennt er, wie auch die anderen Modificationen des Kohlenstoffs, zu Kohlendioxyd, CO_2 .

³⁾ Ein Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat greift den Diamant kaum an, wogegen der **Graphit** beim Erhitzen mit diesem Gemisch zu Graphitsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_8$, oxydirt wird; alkalisches Permanganat führt ihn, sowie den amorphen Kohlenstoff über in Mellitsäure, $\text{C}_6(\text{CO OH})_6$. Andererseits verbrennt der Graphit beim Erhitzen im Sauerstoffstrom meist schwieriger als der Diamant. In der Natur findet sich der Graphit, welcher auch Plumbago, Reissblei genannt wird, in den ältesten Gebirgsformationen, so am Altai (Sibirien). Zuweilen kommt er in sechsseitigen Tafeln krystallisirt vor, gewöhnlich aber amorph in grauschwarzen, glänzenden, weichen Massen, vom spec. Gew. 2.25, die zur Herstellung von »Bleistiften« benützt werden. Der Graphit ist ein guter Leiter der Wärme und Elektrizität. Künstlich kann man Graphit darstellen durch Auflösen von amorpher Kohle in schmelzendem Eisen, aus dem beim Erkalten ein Theil des gelösten Kohlenstoffs in glänzenden, hexagonalen Blättchen sich abscheidet.

Kohle¹⁾ erscheint der Kohlenstoff als fester, bei den höchsten Temperaturen unveränderlicher Körper, der sehr beständig ist und nur mit Sauerstoff, Schwefel und Wasserstoff sich direct verbindet. Diese Beständig-

¹⁾ Der **amorphe Kohlenstoff** entsteht bei der sog. »Verkohlung« organischer Substanzen und kommt in der Natur fossil vor. Der reinste amorphe Kohlenstoff ist der Kien- oder Lampenruss, welcher durch Verbrennung kohlenstoffreicher Harze und Oele (Terpentinöl, Sesamöl) bei beschränktem Luftzutritt erhalten wird und zur Herstellung von »Druckerschwärze«, »Tusche« dient. — Die Holzkohle wird dargestellt in »Meilern« oder sie bleibt als Rückstand bei der trockenen Destillation des Holzes, dessen Structur sie noch besitzt. Sie ist sehr porös, weshalb sie Wärme und Elektrizität schlecht leitet und die Fähigkeit hat, Gase zu absorbiren, Flüssigkeiten hartnäckig festzuhalten. Es absorbirt z. B. 1 Vol. Holzkohle 90 Vol. Ammoniak, 55 Vol. Schwefelwasserstoff, 9 Vol. Sauerstoff; ferner absorbirt die Holzkohle viele riechende Substanzen und Fäulnisstoffe. Man benützt daher die Holzkohle zum Klären und Filtriren von Wasser, als Desinfectionsmittel, zum Entfuseln des Alkohols u. s. w. Holzkohle ist officinell als *Carbo Ligni pulveratus*. — Der Holzkohle schließt sich an die Thierkohle, *Carbo animalis* (Beinschwarz), welche durch Verkohlen thierischer Substanzen erhalten wird: Blutkohle, Knochenkohle, Spodium, und die das Absorptionsvermögen der ersteren in erhöhtem Masse besitzt. Sie dient namentlich zum Entfärben von Lösungen, im Laboratorium, wie in der Technik. — Coaks (Coke), der Rückstand von der trockenen Destillation der Steinkohlen, bildet eine zusammengesinterte Masse; er ist ein guter Leiter von Wärme und Elektrizität. — Gaskohle (Retortenkohle), die sich bei der Gasfabrication an den Wänden der glühenden Retorten abscheidet — sie verdankt ihre Bildung der Zersetzung von Aethylen: $C_2H_4 = CH_4 + C$ — ist sehr hart, zeigt Metallglanz, leitet die Elektrizität gut und findet Verwendung bei der Herstellung galvanischer Batterien. — Die fossilen Arten der Kohle sind das Resultat eines langandauernden Verwesungsprocesses der Holzfaser, wobei hauptsächlich Wasserstoff und Sauerstoff entweichen, während der Kohlenstoffgehalt relativ zunimmt. Es beträgt letzterer in der reinen Holzfaser ca. 45 Proc., in dem Torf ca. 60 Proc., in der Braunkohle ca. 65 Proc., in der Steinkohle 75 bis 85 Proc. und im Anthracit 96 bis 98 Proc. C; Torf ist das jüngste, Anthracit das älteste Zersetzungsproduct der Holzfaser.

Die amorphe Kohle verbrennt bei höherer Temperatur unter Licht- und Wärmeentwicklung — Heizmaterial — zu Kohlendioxyd, CO_2 , unter Hinterlassung etwaiger mineralischer Beimengungen in Form von »Asche«; ferner ist die amorphe Kohle ein energisches Reduktionsmittel, da sie in der Glühhitze den meisten Substanzen Sauerstoff entzieht. Das Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat verwandelt die amorphe Kohle schon in der Kälte in braune, wasserlösliche Körper.

keit und geringe Reactionsfähigkeit des Kohlenstoffs lässt sich darauf zurückführen, dass das »Kohlenstoff-Molekül« aus einem grossen Complex engverbundener elementarer Atome besteht.

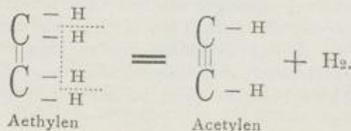
Für die Zugehörigkeit des Kohlenstoffs zu der IV. Gruppe ist besonders charakteristisch die Wasserstoffverbindung, CH_4 , das **Methan**, Grubengas oder Sumpfgas. Dasselbe entsteht synthetisch beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff-Dampf,¹⁾ gemengt mit Schwefelwasserstoff über glühende Kupferspähe: $\text{CS}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} + 8 \text{Cu} = \text{CH}_4 + 4 \text{Cu}_2\text{S}$. Von diesem »einfachsten Kohlenwasserstoff« leiten sich eine fast unbegrenzte Zahl anderer Kohlenwasserstoffe ab, welche ihrerseits wieder die verschiedenartigsten Derivate liefern, so dass die Geschichte des grössten Theiles der Kohlenstoffverbindungen am besten zu einem besonderen Kapitel zusammengefasst wird, welches man nach altem Brauche als „Organische Chemie“, cf. pag. 36, bezeichnet. Hier sollen von den Kohlenwasserstoffen nur noch das **Aethylen**, C_2H_4 , und das **Acetylen**, C_2H_2 , Erwähnung finden, welche zusammen mit dem Methan,²⁾ Wasserstoff und Kohlenoxyd im „Leuchtgas“, dem gasförmigen

¹⁾ Der **Schwefelkohlenstoff**, CS_2 , Carboneum sulfuratum, die dem Kohlendioxyd, CO_2 , entsprechende Schwefelverbindung, resultirt beim Ueberleiten von Schwefeldämpfen über glühende Holzkohle als farblose, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit; siehe des Weiteren, Organische Chemie.

²⁾ Das Methan besitzt die *Constitution*;



denkt man sich nun zwei Wasserstoffatome aus dem Methan herausgenommen, so entsteht der zweiwerthige Rest, $=\text{CH}_2$, und, indem sich zwei dieser Reste vereinigen, das Aethylen, $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$. Aus letzterem kann das Acetylen auf folgende Weise abgeleitet werden:



Producte der trockenen Destillation der Steinkohlen enthalten sind. Das Acetylen ist noch insoferne interessant, als es unter dem Einflusse des elektrischen Lichtbogens durch directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff gebildet wird.

Was nun das Leuchtgas anbetrifft, so verbrennt dasselbe nach dem Entzünden,¹⁾ mit »leuchtender« Flamme. Das *Leuchten der Flamme* beruht darauf, dass in der Flamme glühende Kohlentheilchen vorhanden sind, welche Licht ausstrahlen und ihre Anwesenheit einer Zersetzung des Aethylens und Acetylens verdanken. Das Methan selbst gibt nämlich eine schwach leuchtende Flamme, weil es zu gasförmigem Wasserdampf und Kohlensäuregas verbrennt, das Aethylen dagegen eine hell leuchtende Flamme, da es bei der Verbrennungstemperatur zunächst zerfällt in Methan und Kohlenstoff — $C_2H_4 = CH_4 + C$, dessen Theilchen in der Flamme auf Weissgluth erhitzt werden. Daraus folgt denn auch, dass eine Flamme²⁾ nichts weiter ist

¹⁾ Um einen Körper zur Entzündung zu bringen, ist eine gewisse Temperatur nothwendig, die »Entzündungstemperatur«. Ein entzündeter Körper brennt gewöhnlich weiter, weil durch die Verbrennungswärme immer neue Theilchen desselben auf die Entzündungstemperatur gebracht werden. Durch schnelles Abkühlen lässt sich daher jede Flamme auslöschen. Wenn man ein Drahtnetz über ausströmendes Leuchtgas hält, so kann man aus dem gleichen Grunde über dem Drahtnetz das Gas entzünden, ohne dass die Flamme durch dasselbe hindurchschlägt. Umgekehrt wird eine brennende Flamme von einem Drahtnetz niedergedrückt resp. ausgebreitet, und Versuche haben gelehrt, dass ein Drahtnetz mit 200 Maschen auf den Quadratcentimeter das Gas derartig abkühlt, dass es oberhalb dieses Drahtnetzes nicht mehr brennt. Auf letzteren Thatsachen beruht die Construction der Davy'schen Sicherheitslampe, welche eine Gefahr zur Explosion der »schlagenden Wetter« oder »feurigen Schwaden« in Steinkohlenbergwerken auf ein möglichstes Minimum reducirt. Die Davy'sche Sicherheitslampe besteht aus einer gewöhnlichen Oellampe, die von einem Glascylinder umgeben ist; über diesem befindet sich ein Cylinder von Drahtnetz, das noch einen Kamin von Eisenblech umschliesst.

²⁾ Ein Verbrennen mit Flamme ist nur möglich, wenn der brennende Körper selbst ein Gas ist oder durch die beim Verbrennen auftretende Hitze gasförmige Producte liefert, wie z. B. die Kohlenstoffverbindungen, Holz, Steinkohle u. s. w. Nicht flüchtige Körper verbrennen deshalb unter Erglühen; z. B. reiner Kohlenstoff, Eisen etc.

als ein brennender Gasstrom¹⁾ und dass das Leuchten einer Flamme hervorgebracht wird durch Erglühen fein vertheilter fester Substanzen in dem brennenden Gase.²⁾

Nach Davy besteht die gewöhnliche, leuchtende Kerzenflamme³⁾ aus drei Theilen: 1. aus einem inneren, dunkeln Kegel, der noch unverbrannte Gase enthält; führt man in diesen Theil der Flamme eine Glasröhre ein, so lassen sich die auströmenden Gase entzünden; 2. aus einem hellleuchtenden Mantel, der den dunkeln Kegel umgibt; hier zerfällt das Aethylen in Methan und Kohlenstoff, das Methan verbrennt und erhitzt dadurch die Kohlentheilchen, welche aus Mangel an Sauerstoff nicht zur Verbrennung gelangen können, auf Weissgluth; die Anwesenheit der Kohlentheilchen in dem hellleuchtenden Mantel zeigt sich daran, dass beim Einbringen eines kalten Gegenstandes in den leuchtenden Theil der Flamme ersterer sich sofort mit Russ bedeckt; 3. aus einer blauen, fast unsichtbaren Hülle, welche das Ganze einschliesst; in derselben findet vollkommene

¹⁾ Jede chemische Vereinigung, die in der Atmosphäre eines Gases unter Entwicklung von Licht stattfindet, kann daher als »Verbrennung« bezeichnet werden; cf. pag. 45. Die Brennbarkeit ist jedoch eine relative Erscheinung, denn, wie l. c. erwähnt, brennt Wasserstoff sowohl in Sauerstoff, als auch umgekehrt Sauerstoff in Wasserstoff; Leuchtgas brennt in der Luft, es brennt deshalb auch Luft d. h. ihr Sauerstoff im Leuchtgas; etc.

²⁾ Letzteres lässt sich dadurch beweisen, dass man in eine nicht leuchtende Flamme feste Körper einführt; die Wasserstofflampe leuchtet sehr wenig; hält man aber einen Platindraht oder eine Platinkugel in dieselbe, so wird sie durch den glühenden festen Körper stark leuchtend. Ferner verbrennen Magnesium und Zink mit leuchtender Flamme, da ihre Verbrennungsproducte, Magnesium- resp. Zinkoxyd, als nicht flüchtige Körper in dem verbrennenden Metaldampf zum Glühen kommen. Eine technische Verwerthung dieser Thatsachen ist das »Gasglühlicht« von Auer v. Welsbach, bei welchem die Erhitzungsquelle von einem Bunsen'schen Brenner und der Leuchtkörper von einem feinen cylindrischen Netz aus Erden, die ja bei starkem Glühen intensives Licht ausstrahlen, gebildet wird.

³⁾ Das Material der Kerzen ist Wachs, Stearin, Paraffin, Talg. Wenn man dem Dochte einer Kerze einen brennenden Körper nähert, so schmilzt das Wachs etc., steigt in dem Dochte durch capillare Anziehung in die Höhe, geht dann in brennbare Dämpfe über, welche verbrennen und dadurch die Flamme bilden.

Verbrennung statt, da der Luft-Sauerstoff in genügender Menge hinzutritt. Bewirkt man das Gleiche bei einer leuchtenden Gasflamme, die übrigens dieselbe Structur wie eine gewöhnliche Kerzenflamme besitzt, indem man das Leuchtgas vor dem Austreten aus der Brenneröffnung mit soviel Luft sich vermischen lässt, als zur vollkommenen Verbrennung des Kohlenstoffs nothwendig ist, so wird die Gasflamme ebenfalls schwach bläulich leuchtend, hat aber jetzt eine bedeutend höhere Temperatur.¹⁾ Gemäss diesem Princip construirte Bunsen den nach ihm benannten Gasbrenner, der wegen seiner vielen Vorzüge gegenüber anderen Erhitzungsquellen überall in den Laboratorien benützt wird; die schwach leuchtende Flamme des Bunsen-Brenners wirkt oxydirend — »Oxydationsflamme« —, macht man hingegen die Flamme helleuchtend durch Abschliessen der

¹⁾ Im Allgemeinen unterscheidet man an einer Flamme: 1. Die *Leuchtkraft*; diese hängt ab von der Menge der festen Körper oder Dämpfe von grosser Dichte — nach Frankland verbrennt Wasserstoff und Sauerstoff unter einem Druck von 20 Atmosphären mit helleuchtender Flamme —, welche in der Flamme glühen, und von der Temperatur der Flamme; denn es kann das Entleuchten einer leuchtenden Flamme eintreten durch Abkühlung, Verdünnung, energische Oxydation — wie im Bunsen-Brenner —, wogegen man die Wiederherstellung der Leuchtkraft erreicht durch Wärmezufuhr und durch Verdünnen des die Verbrennung unterhaltenden Sauerstoffs mit indifferenten Gaser. 2. Die *Heizkraft*; dieselbe ist bedingt durch die Beschaffenheit des Brennmaterials, durch das richtige Verhältniss zwischen Sauerstoffzufuhr und verbrennender Substanz; die Heizkraft steht in keinem Zusammenhang mit der Leuchtkraft; es hat die Knallgasflamme eine so hohe Temperatur, dass in ihr Platin schmilzt, und doch ist sie kaum sichtbar; auch ist die Temperatur der nicht leuchtenden Bunsen-Flamme bedeutend höher, als die der leuchtenden Gasflamme. 3. Die *Farbe*, welche abhängig ist von der in Dampfform in der Flamme enthaltenen Substanz; Natriumdampf färbt z. B. die Flamme intensiv gelb u. s. w. 4. Die *Gestalt der Flamme*; die Kerzenflamme erhält ihre bekannte Form durch den Druck der sie umgebenden Luftsäule; die Form der Gasflammen wird hauptsächlich von der Form des Brenners modificirt. — In Bezug auf die Entleuchtung der Gasflamme durch Verdünnen des Leuchtgases mit Kohlendioxyd muss noch in Betracht gezogen werden, dass das Kohlendioxyd mit den glühenden Kohletheilchen sich umsetzt: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$, wodurch eine Beimengung von nur wenigen Procenten Kohlendioxyd die Leuchtkraft des Leuchtgases beträchtlich herabdrückt und deshalb in dieser Hinsicht schädlicher wirkt, als eine Beimengung von Stickstoff.

Luftzufuhr, dann wirkt sie reducirend — »Reductionsflamme«.

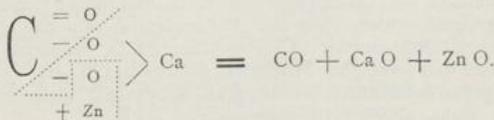
Der Kohlenstoff verbindet sich nicht direct mit Chlor; das **Kohlenstofftetrachlorid**, CCl_4 , entsteht »im zerstreuten Licht« als das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Methan in Form einer farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit vom Siedep. 77° . Das vorletzte Product dieser Einwirkung, bei welcher der Wasserstoff des Methans Atom für Atom durch Chlor substituirt wird, ist das **Chloroform**, CHCl_3 , eine ätherisch riechende, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 61° ; durch Wasser werden beide Körper nicht zersetzt.¹⁾

Mit Sauerstoff geht der Kohlenstoff zwei Verbindungen ein, nämlich das **Kohlenoxyd**, CO , und das **Kohlendioxyd**, CO_2 , Kohlensäureanhydrid.

Das Kohlenoxyd bildet sich beim unvollständigen Verbrennen von Kohle, also durch ungenügenden Luftzutritt z. B. in Oefen, deren Klappen zu frühe geschlossen wurden, dann in den »Generatoren« resp. »Regenerativ-Oefen«, in welchen absichtlich Kohlenoxyd durch ungenügende Verbrennung grosser Kohlenschichten erzeugt wird: »Generatorgas«. Ferner entsteht Kohlenoxyd, wenn Kohlendioxyd über glühende Kohlen streicht: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$, wobei sich das ursprüngliche Volumen verdoppelt; dann beim Erhitzen von Kreide mit Zinkstaub: $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{Zn} = \text{CO} + \text{CaO} + \text{ZnO}$.²⁾ Kohlenoxyd wird auch erhalten bei der Reduction vieler Metalloxyde mittelst Kohle, z. B.: $\text{CuO} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CO}$. In ähnlicher Weise zerfällt Wasserdampf beim Leiten über glühende Kohlen: $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$. Dieses Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff nennt man »Wassergas«, welches technische Verwendung

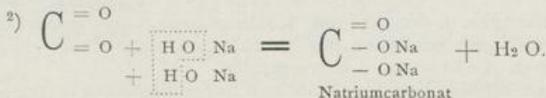
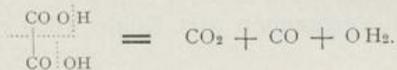
¹⁾ Vgl. Organische Chemie.

²⁾ Structurchemisch:



findet; das »Dowson-Gas« ist ein Gemisch von Wassergas mit Generatorgas. Gewöhnlich stellt man das Kohlenoxyd dar durch Erhitzen von Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, mit concentrirter Schwefelsäure, SO_4H_2 , welche wasserentziehend wirkt: $C_2O_4H_2 - H_2O = CO_2 + CO$;¹⁾ um das mitentstehende Kohlendioxyd zu entfernen, leitet man das entwickelte Gas durch Natronlauge, die Kohlendioxyd absorbiert: $CO_2 + 2 NaOH = CO_3Na_2 + H_2O$,²⁾ während Kohlenoxyd durch Natronlauge nicht verändert wird. Oder man gewinnt das Kohlenoxyd durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz, $Fe(CN)_6K_4 \cdot 3 H_2O$, mit concentrirter Schwefelsäure; siehe Eisen. Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geschmackloses Gas von schwachem, eigenthümlichen Geruch und dem spec. Gew. 0.968. Es lässt sich nur schwer verdichten; seine kritische Temperatur beträgt -141° , der kritische Druck 23 Atmosphären; cf. pag. 43, Anm. 5. In Wasser ist es sehr wenig löslich, es löst sich aber leicht in einer ammoniakalischen resp. salzsauren Lösung von Kupferchlorür; cf. pag. 105, Anm. 1. Entzündet, verbrennt es mit schwach leuchtender, blauer Flamme zu Kohlendioxyd; mit Luft oder Sauerstoff liefert es, ähnlich dem Wasserstoff, explosive Gemenge. Kohlenoxyd unterhält die Verbrennung nicht, da es nur schwierig zu Kohlenstoff reducirt werden kann. Es ist ein kräftig wirkendes »Reductions-mittel«, reducirt Metalloxyde in der Glühhitze, Palladiumchlorür, $PdCl_2$, aber schon beim Einleiten in dessen Lösung; ein mit Palladiumchlorür befeuchtetes Papier wird daher geschwärzt: *empfindliche Reaction auf CO*. Das Kohlen-

1) Structurchemisch:



oxyd wirkt eingeathmet sehr giftig,¹⁾ da es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet zu *Kohlenoxydhämoglobin*. Letzteres gibt ein aus zwei dunkeln Streifen bestehendes Absorptionsspectrum, welches sich von dem sehr ähnlichen Oxyhämoglobin-Spectrum dadurch unterscheidet, dass es durch Reduktionsmittel nicht verändert wird, während auf Zusatz von Schwefelammon, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, oder Zinnchlorür, SnCl_2 , das Oxyhämoglobin-Spectrum in ein *einziges breites Band* übergeht; durch dieses Verhalten lassen sich die geringsten Spuren von Kohlenoxyd nachweisen, indem man das zu prüfende Gas in verdünntes Blut leitet und letzteres hierauf spectroscopisch untersucht.

Eine äusserst merkwürdige Eigenschaft des Kohlenoxydes fanden 1890 Mond, Langer und Quincke, nämlich, dass Kohlenoxyd beim Ueberleiten über vermittelst Wasserstoff reducirtes Nickel zwischen 30 bis 40° direct mit dem Metall zu einer leicht flüchtigen Verbindung, dem **Kohlenoxydnickel**, *Nickeltetracarbonyl*, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, sich vereinigt; dasselbe bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 43° siedet und bei 60° explodirt; an der Luft brennt es mit stark russender Flamme. Auch das Eisen gibt eine derartige Tetracarbonylverbindung; Mond und Quincke, Berthelot.

Im Sonnenlicht verbindet sich Kohlenoxyd mit Chlor unter Bildung von **Phosgen**, *Kohlenoxychlorid*, COCl_2 , einem farblosen, erstickend riechenden Gase, das durch Wasser in Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd zerlegt wird: $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{ClH}$; cf. »Organische Chemie«.

Das Kohlendioxyd, CO_2 , wird gewöhnlich »Kohlensäure« genannt, obwohl es deren Anhydrid²⁾ vorstellt. Es entsteht beim Verbrennen von Kohle oder Kohlenstoff-

¹⁾ Vergiftungen durch Kohlendunst (Kohlendunst), welche bei unvorsichtigem Gebrauch von Kohlenpfannen zur Zimmerheizung und bei unzeitigem Schliessen der Ofenklappen sich häufig ereignen, werden durch Kohlenoxyd hervorgerufen.

²⁾ Es rührt dies davon her, dass man früher die Säure-bildenden Oxyde, also die eigentlichen Säureanhydride »Säuren« genannt hat.

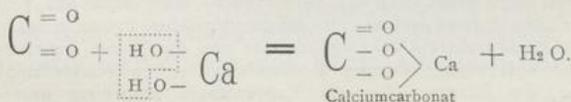
verbindungen in der Luft oder in Sauerstoff, also bei einer vollständigen Oxydation dieser Körper. Daher ist das Kohlendioxyd auch ein Product der Athmung, cf. pag. 46, Anm. 1, Verwesung resp. Vermoderung, und findet sich in der Atmosphäre, und zwar im Mittel 4 Raumtheile in 10000 Theilen Luft.¹⁾ Aus dem Boden wird es vom Quellwasser aufgenommen, das hauptsächlich ihm seinen erfrischenden Geschmack verdankt; grössere Mengen desselben kommen in den Mineralwässern vor, welche man »Säuerlinge« nennt; cf. pag. 49 f. In vulkanischen Gegenden strömt es aus den Bodenspalten, wie in den alten Kratern der Eifel, bei Brohl am Rhein, bei Vichy und Hauterive, wo dasselbe zur Fabrication von Bleiweiss benutzt wird; berüchtigt sind das »Giftthal« auf Java und die »Hundsgrotte« bei Neapel. Manchmal sammelt sich Kohlendioxyd an in tiefen Brunnen, in den Schächten der Bergwerke (stickende, schwere Wetter), oder auch in den Gähräumen — bei der alkoholischen Gährung zerfällt der Traubenzucker in Alkohol und Kohlendioxyd: $C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_6O + 2 CO_2$ —; durch derartige Ansammlungen des Gases sind schon häufig Unglücksfälle hervorgerufen worden.²⁾ Das Kohlendioxyd ist ein Säure-bildendes

¹⁾ Vgl. pag. 6, Anm. 6. — Das Kohlendioxyd bildet so einen kleinen aber wesentlichen Bestandtheil der Atmosphäre; der Grund, warum es sich in der Luft nicht anhäuft, ist darin zu suchen, dass die Pflanzen es durch ihre Blätter einathmen und im Lichte den Sauerstoff des Kohlendioxyds theilweise wieder aushauchen, während der Kohlenstoff desselben zum Aufbau der Pflanzenkörper dient; Saussure. Nach v. Baeyer's »Assimilationstheorie« bewirkt das in den grünen Pflanzentheilen enthaltene Chlorophyll eine Reduction des Kohlendioxydes zu Formaldehyd (siehe diesen) oder ähnlichen Körpern, aus welchen durch Condensation die mannigfachen Producte des pflanzlichen Lebensprocesses hervorgehen. Da nun die Thiere Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, hingegen Kohlendioxyd neben Wasserdampf ausathmen, die Pflanzen aber das Kohlendioxyd absorbiren unter Ausscheidung von Sauerstoff und beide Processe sich im Wesentlichen das Gleichgewicht halten, zeigen die in der Atmosphäre enthaltenen Mengen von Sauerstoff resp. Kohlendioxyd keine wahrnehmbare Veränderung: »Kreislauf des Kohlenstoffs«.

²⁾ In Räume, in welchen das Vorhandensein grösserer Mengen Kohlendioxyd vermuthet werden kann, sollte man nie ohne Licht eintreten. Brennt das Licht weiter, so ist keine Gefahr vorhanden, erlischt es aber, so ist die Luft des betreffenden Raumes nicht athembar.

Oxyd, cf. pag. 72, Anm. 3, und gibt mit Basen Salze,¹⁾ welche **kohlensaure Salze** oder *Carbonate* genannt werden, von denen viele in der Natur als Mineralien vorkommen. Solche Carbonate sind das CO_3Ca , Kalkspath, Arragonit, Marmor, Kalkstein, Kreide; $(\text{CO}_3)_2\text{CaMg}$, Dolomit; CO_3Mg , Magnesit; CO_3Sr , Strontianit; CO_3Ba , Witherit; CO_3Zn , Zinkspath; CO_3Fe , Sphärosiderit, u. s. w. Flüssiges Kohlendioxyd findet sich als »Einschluss« in Bergkrystall, Topas etc. Dargestellt wird das Kohlendioxyd durch Uebergiessen von Marmor mit verdünnter Salzsäure, wobei das Gas unter Aufbrausen entweicht: $\text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{ClH} = \text{CO}_2 + \text{OH}_2 + \text{CaCl}_2$. Im Grossen gewinnt man Kohlendioxyd entweder durch Brennen von Kalkstein: $\text{CO}_3\text{Ca} = \text{CO}_2 + \text{CaO}$, oder durch Verbrennen von Kohle: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$. Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas, welches schwach stechend riecht und säuerlich prickelnd schmeckt. Als Product einer vollkommenen Verbrennung ist es selbst nicht brennbar; daher unterhält es weder die Verbrennung noch die Athmung; es ist aber nicht giftig, sondern wirkt erstickend, weil es die Ausscheidung von Kohlendioxyd aus der Lunge verzögert. Sein spec. Gew. ist 1.5241; deshalb lässt sich das Kohlendioxyd, wie Wasser, aus einem Gefäss in ein anderes giessen. Wenn Kohlenstoff in einer Sauerstoff-Atmosphäre zu Kohlendioxyd verbrennt, so beträgt das Volum des gebildeten Gases ebenso viel als das des verbrauchten Sauerstoffs: $\text{C} + \text{O}_2$ (1 Vol.) = CO_2 (1 Vol.).²⁾ Das Kohlendioxyd ist übrigens ein

¹⁾ Z. B.



Diese Reaction dient zugleich als *Nachweis des Kohlendioxydes*, wenn man das zu untersuchende Gas durch Kalkwasser leitet, wobei kohlensaures Calcium als weisses Pulver niederfällt.

²⁾ Indem aus der Dampfdichte des Kohlendioxydes das Molekular-Gewicht = 44 sich ableitet und obiger Versuch beweist, dass in demselben zwei Atome Sauerstoff vorhanden sein müssen, so folgt daraus die Zusammensetzung: $\text{CO}_2 = 12 + 2 \times 16 = 44$.

sehr beständiger Körper; nur bei anhaltendem Durchschlagen des elektrischen Funkens zersetzt es sich zu Kohlenoxyd und Sauerstoff;¹⁾ Erhitzen mit metallischem Kalium oder Natrium bewirkt aber sogar Abscheidung von Kohle: $\text{CO}_2 + 2 \text{K}_2 = \text{C} + 2 \text{K}_2\text{O}$; $2 \text{K}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2 = 2 \text{CO}_3 \text{K}_2$.

Durch einen Druck von 36 Atmosphären lässt sich Kohlendioxyd bei 0° zu einer farblosen beweglichen Flüssigkeit verdichten; bei steigender Temperatur ist natürlich ein höherer Druck dazu erforderlich, bis zu 30.9°, über welchen Punkt hinaus das Kohlendioxyd überhaupt nicht mehr verflüssigt werden kann; 30.9° ist daher seine kritische Temperatur; der kritische Druck beträgt 77 Atmosphären; cf. pag. 43, Anm. Das flüssige Kohlendioxyd²⁾ ist ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität, röthet trockenes Lackmuspapier nicht und besitzt wenig hervorstechende Eigenschaften; Gore. Oeffnet man den Hahn eines Gefässes, das flüssiges Kohlendioxyd enthält, so wird durch die rasche Verdampfung so viel Wärme gebunden, dass ein Theil in Form von weissen, schneeartigen Flocken niederfällt: festes Kohlendioxyd; Thilorier. Letzteres ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und verdunstet sehr langsam an der Luft, wobei die Temperatur bis auf -78° (nach Faraday -99°) sinkt; im Vacuum bewirkt das breiartige Gemisch von festem Kohlendioxyd mit Aether eine Temperaturerniedrigung bis zu -140°.

Wasser von 14° löst ein gleiches Volumen Kohlendioxyd; bei 0° absorbirt es jedoch 1.79 Volume. Die Lösung hat, wie das Gas, einen schwach säuerlichen, prickelnden Geschmack, färbt Lackmuspapier weinroth — die Färbung verschwindet beim Trocknen — und verliert das Gas beim Stehen an der Luft fast, beim Kochen vollständig. Da die von einer gegebenen

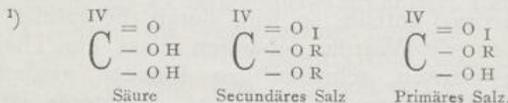
¹⁾ Die Dissociation des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd und Sauerstoff tritt ein beim Erhitzen auf 1300°.

²⁾ Gegenwärtig kommt flüssiges Kohlendioxyd, in schmiedeeiserne Cylinder eingeschlossen, in den Handel und findet vielfach Verwendung in der Praxis; z. B. zum Dichten von Gussstahl, bei Bierpressionen etc.

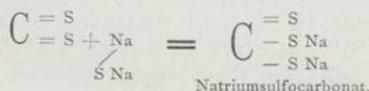
Flüssigkeitsmenge absorbirte Gasmenge dem Druck proportional ist — Henry's Gesetz — so löst Wasser von 14° bei 2 Atmosphären Druck das Doppelte, bei 3 Atmosphären Druck das dreifache etc. Volumen Kohlendioxyd. Wird der Druck aufgehoben, dann entweicht ein Theil des Gases unter Aufbrausen, Schäumen und Perlen der Flüssigkeit, worauf das »Mousiren« des Mineralwassers, Champagners u. s. w. beruht.

Die **Kohlensäure**, CO_2H_2 , welche in freiem Zustande nicht existenzfähig ist — wahrscheinlich enthält aber die wässrige Lösung des Kohlendioxydes CO_2H_2 — bildet als zweibasische Säure auch zwei Reihen von Salzen; I. normale oder secundäre Salze, CO_3R_2 , II. saure oder primäre Salze, CO_3RH^1 ; cf. pag. 73, Anm. 1. Leitet man Kohlendioxyd z. B. in Natronlauge, so entsteht zunächst das normale Natriumcarbonat, CO_3Na_2 ²): $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

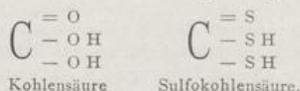
*Na₂CO₃ + H₂O =
NaHCO₃¹ + Na(OH)¹
Fissidation auf
Säure + H₂O.*



²) Natron- und Kalilauge werden daher benützt, um Kohlendioxyd zu absorbiren; cf. pag. 72, Anm. 1. — Wie sich nun das Kohlendioxyd, CO_2 , mit basischen Oxyden vereinigt zu Carbonaten, so liefert das Kohlendisulfid, CS_2 , der Schwefelkohlenstoff — cf. pag. 190, Anm. 1 — mit Sulfiden **Sulfocarbonate**, d. h. Carbonate, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist:



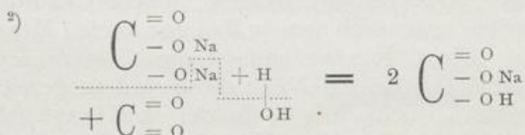
Schwefelkohlenstoff, CS_2 , löst sich also in einer Lösung von Schwefelnatrium, Na_2S , auf zu Natriumsulfocarbonat, CS_2Na_2 . Die Sulfokohlensäure, CS_2H_2 , fällt beim Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes als rothbraune, ölige, sehr unbeständige Flüssigkeit aus. Ihre Beziehung zur Kohlensäure zeigen folgende Formeln:



Die Sulfosäuren sind demnach Oxyssäuren, deren Sauerstoff durch Schwefel substituirt wurde.

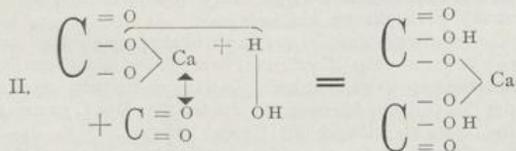
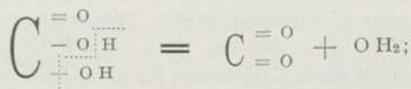
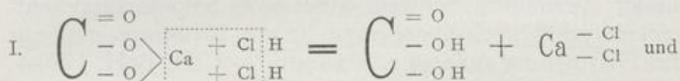
cf. pag. 195, Anm. 2. Bei weiterem Einleiten bildet sich das primäre Salz, $\text{CO}_3\text{NaH}^1)$: $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_3\text{NaH}$, welches sich, wenn die Natronlauge concentrirt genug war, krystallin abscheidet.²⁾ Indem die Kohlensäure eine nur schwache Säure ist, die fast von allen anderen Säuren aus ihren Salzen ausgetrieben wird, so *reagiren* beide Natriumsalze, sowohl das normale (stark), als auch das saure (schwach) *alkalisch*; CO_3NaH wirkt demnach wie ein ganz schwaches Alkali.³⁾ Von den Carbonaten sind nur die der Alkalimetalle in Wasser löslich, cf. pag. 64, die der übrigen Metalle, bis auf einige primäre Carbonate, in Wasser unlöslich.⁴⁾ Beim Uebergiessen mit Säuren *brausen* die Carbonate *auf*, da die zuerst

¹⁾ Vgl. pag. 195.



³⁾ Vgl. pag. 164, Anm. 2.

⁴⁾ Die in Wasser unlöslichen Carbonate lösen sich in Säuren unter Aufbrausen (CO_2) I, manche, wie die Carbonate der alkalischen Erden, selbst in Kohlensäure, und zwar zu primären Carbonaten II:



Primäres Calciumcarbonat.

frei gewordene Kohlensäure sofort zerfällt in Kohlendioxyd und Wasser: $\text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{ClH} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$; $\text{CO}_3\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Das entweichende Kohlendioxyd lässt sich daran erkennen, dass es farb- und geruchlos ist, mit Ammoniak keine Nebel erzeugt, feuchtes Lackmuspapier weinroth (siehe oben) färbt, und auf Kalk- oder Barytwasser gegossen einen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag von CO_3Ca resp. CO_3Ba hervorruft: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{CO}_3\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$; *Nachweis der Kohlensäure.*¹⁾

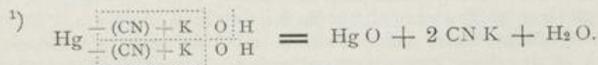
Von den zahlreichen Stickstoff-haltigen Kohlenstoffverbindungen beansprucht das *Cyan*, $(\text{CN})_2$, ein besonderes Interesse. Die einwerthige Gruppe, *CN*, bildet nämlich, an Wasserstoff gebunden, die **Blausäure**, *Cyanwasserstoffsäure*, CNH ,²⁾ deren *Metallderivate* vielfache Verwendung finden. Die Salze der Blausäure, welche **Cyanide** genannt werden, lassen sich nach v. Baeyer in vier Klassen eintheilen. Die I. Klasse umfasst die *Cyanide der Alkalien*, CNK , CNNa , CNNH_4 ; diese sind ausgezeichnet durch grosse Löslichkeit.³⁾ — In der II. Klasse ist nur das *Quecksilbercyanid*, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, das durch seine Löslichkeit in Wasser überleitet von den leicht löslichen Cyaniden der Alkalien zu den in Wasser unlöslichen Cyaniden der übrigen Schwermetalle. Bemerkenswerth ist die Festigkeit, welche Cyan an Quecksilber bindet; verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure entwickelt mit Quecksilbercyanid keine Blausäure und nur die Halogenwasserstoffsäuren — ClH , BrH , JH —, sowie Schwefelwasserstoff, SH_2 , zersetzen es unter Freiwerden von Cyanwasserstoff. Ausserdem fällt Kali-

¹⁾ Will man in einem Gasgemenge Kohlensäure nachweisen, so schüttelt man das Gas mit Kalk- oder Barytwasser, oder leitet das Gas in die genannten Flüssigkeiten ein.

²⁾ Vgl. über Cyan und Blausäure noch Organische Chemie.

³⁾ Cyankalium resp. Cyannatrium bilden sich beim Erhitzen stickstoffhaltiger, organischer Substanzen mit metallischem Kalium oder Natrium (*Nachweis des Stickstoffs*). Das Cyannatrium, CNNa , ist noch leichter löslich als Cyankalium, CNK , das Cyanammonium, CNNH_4 , ebenso giftig wie Blausäure, CNH , von der 0.06 g genügt, um einen Menschen zu tödten.

lauge, KOH, kein Quecksilberoxyd aus, da letzteres in Cyankalium, das entstehen müsste: $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2 \text{KOH} = \text{HgO} + 2 \text{CNK} + \text{H}_2\text{O}$,¹⁾ sich auflöst cf. pag. 163, Anm. 1. Die alkalische Lösung von Quecksilbercyanid wird beim Erwärmen mit Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, zu metallischem Quecksilber reducirt.²⁾ — Zur III. Klasse gehören *diejenigen unlöslichen Cyanide von Schwermetallen, die mit Cyankalium in Wasser lösliche, aber durch Säuren zersetzbare Doppelcyanide liefern*. Repräsentirt wird die Klasse von dem Silbercyanid, CNAg , dessen wasserlösliches Doppelcyanid, $\text{CNAg} \cdot \text{CNK}$, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird in ausfallendes Silbercyanid und Blausäure, welche entweicht.³⁾ Von analogen Doppelcyaniden sind wichtig das Kaliumcuprocyanid, $\text{Cu CN} \cdot \text{CNK}$ resp. $\text{Cu CN} \cdot 3 \text{CNK}$, Kaliumaurocyanid, $\text{Au CN} \cdot \text{CNK}$, Kaliumzincyanid, $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{CNK}$, Kaliumcadmiumcyanid, $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{CNK}$, Kaliumnickelocyanid, $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{CNK} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Kaliumkobaltocyanid, $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 4 \text{CNK}$, u. s. w. Für die IV. Klasse ist typisch das wasserunlösliche Ferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_2$. Letzteres und die demselben analogen Cyanide, welche gleichfalls in Wasser unlöslich sind, lösen sich in Cyankalium zu Doppelcyaniden, deren Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert wird.⁴⁾ Alle zu dieser Klasse gehörenden Doppelcyanide müssen aufgefasst werden als Salze von Metallcyanwasserstoffsäuren. Die Säuren selbst existiren in freiem Zustande und enthalten, wie ihre Salze, das Cyan in so fester Bindung, dass



²⁾ Daher wird die alkalische Quecksilbercyanid-Lösung benutzt als Reagens auf Traubenzucker.

³⁾ Vgl. pag. 117 f. — $2 \text{CN Ag} \cdot \text{CNK} + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{CN Ag} + \text{SO}_4\text{K}_2 + 2 \text{CNH}$.

⁴⁾ D. h. dem Augenschein nach nicht verändert wird, denn in Wirklichkeit enthält z. B. die angesäuerte Lösung von Ferrocyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern freie Ferrocyanwasserstoffsäure, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 2 \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4 + 2 \text{SO}_4\text{K}_2$.

die in den Körpern vorhandenen Metalle nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar sind. Man kennt das Kaliumferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4 \text{CNK} = \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$, *Ferrocyankalium*; Kaliumferricyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3 \text{CNK} = \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_3$, *Ferricyanikalium*; Kaliumkobaltcyanid, $\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 3 \text{CNK} = \text{Co}(\text{CN})_6 \text{K}_3$, *Kobaltcyanikalium*¹⁾ und Kaliumplatinocyanid, $\text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{CNK} = \text{Pt}(\text{CN})_4 \text{K}_2$, *Platinocyanikalium*.²⁾

Silicium

Si = 28.0.

Nächst dem Sauerstoff ist das Silicium auf der Erdoberfläche das verbreitetste Element. Es kommt immer mit Sauerstoff verbunden vor, entweder als Dioxyd, SiO_2 , das krystallisirt den Quarz, Tridymit, amorph den Opal, Feuerstein u. s. w. bildet, oder in Form von Salzen, den sog. Silicaten, die mit Ausnahme der Kreideformation — letztere führt nur Feuerstein (SiO_2) — in allen Schichten vorherrschen. Dargestellt wird das Silicium durch Erhitzen von Kieselfluornatrium, $\text{SiF}_6 \text{Na}_2$, mit metallischem Natrium: $\text{SiF}_6 \text{Na}_2 + 4 \text{Na} = \text{Si} + 6 \text{FNa}$; das entstandene Fluornatrium entfernt man durch Ausziehen der geglühten Masse mit Wasser, wobei das Silicium als braunes, glanzloses, *amorphes* Pulver, hinterbleibt. Setzt man aber

Handwritten:
 $\text{SiF}_6 + 2 \text{Mg} = \text{Si} + 2 \text{MgF}_2$

¹⁾ Gerade für Kobalt und Nickel ist es speciell wichtig, dass die Lösung von Kaliumkobaltocyanid, $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 4 \text{CNK}$, beim Kochen so leicht übergeht in das Kobaltcyanikalium, $\text{Co}(\text{CN})_6 \text{K}_3$, dessen Lösung weder beim Erhitzen mit Alkalilauge und Bromwasser, noch durch gelbes Quecksilberoxyd zerlegt wird, während das Kaliumnickelocyanid, $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{CNK}$, beim Kochen in Lösung unverändert bleibt und als Doppelcyanid der III. Klasse durch die angeführten Reagentien Zersetzung erleidet: Trennung des Kobalts vom Nickel nach Liebig-Bunsen.

²⁾ Die entsprechenden Metalleyanwasserstoffsäuren sind: *Ferrocyanwasserstoffsäure*, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{H}_4$; *Ferricyanwasserstoffsäure*, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{H}_5$; *Kobaltcyanwasserstoffsäure*, $\text{Co}(\text{CN})_6 \text{H}_5$; *Platinocyanwasserstoffsäure*, $\text{Pt}(\text{CN})_4 \text{H}_2$; diese Säuren krystallisiren, lösen sich in Wasser, theilweise auch in Alkohol.

dem Gemenge von Kieselfluornatrium mit Natrium vor dem Glühen Zink zu, so löst sich das reducirte Silicium in dem geschmolzenen Zink auf, um sich beim Erkalten daraus als schwarze, stark glänzende Octaëder krystallisirt abzuscheiden; man erhält diese Krystalle rein, wenn man den erstarrten Regulus nach einander mit Salzsäure, kochender Salpetersäure und Flusssäure behandelt. Die Silicium-Krystalle besitzen ein spec. Gew. von 2.49, sehr grosse Härte und oxydiren sich nicht beim Glühen in Luft oder Sauerstoff. Beide Modificationen lösen sich aber in heissen Alkalilaugen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Alkalisilicaten, $\text{Si}(\text{OR})_4$.

Ebenso löst sich Silicium in schmelzendem Magnesium. Beim Behandeln einer derartigen Legirung von Silicium und Magnesium mit verdünnter Salzsäure entsteht gasförmiger **Siliciumwasserstoff**, SiH_4 , die dem Grubengas, CH_4 , entsprechende Wasserstoffverbindung; cf. pag. 190: $\text{SiMg}_2 + 4 \text{ClH} = \text{SiH}_4 + 2 \text{MgCl}_2$;¹⁾ derselbe verbrennt an der Luft: $\text{SiH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas über erhitztes Silicium resultirt, neben Siliciumchlorid, SiCl_4 , das **Siliciumchloroform**, SiHCl_3 ,²⁾ welches, wie schon sein Name sagt, dem Chloroform, cf. pag. 194, analog constituirt ist; es bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 35 bis 37° und dem spec. Gew. 1.6.

In Chlorgas verbrennt Silicium zu **Silicium-**

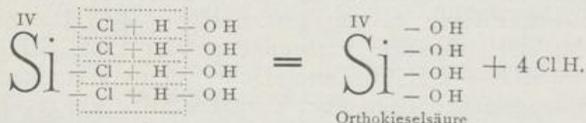
¹⁾ Der so dargestellte Siliciumwasserstoff besitzt einen unangenehmen Geruch, enthält Wasserstoff beigemischt und ist selbstentzündlich. Durch Erhitzen der Verbindung, $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, (siehe »Organische Chemie«) bildet sich reiner Siliciumwasserstoff, der sich erst beim Erwärmen entzündet oder durch Beimengung von Wasserstoff selbstentzündlich wird. Siliciumwasserstoff ist bei -5° und durch einen Druck von 70 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar.

²⁾ Das SiCl_4 und SiHCl_3 trennt man durch fractionirte Destillation; cf. pag. 51. Siliciumchloroform raucht an der Luft und ist sehr leicht entzündlich. Diese und ähnliche Verbindungen beweisen übrigens klar die weitgehende Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff; cf. pag. 187.

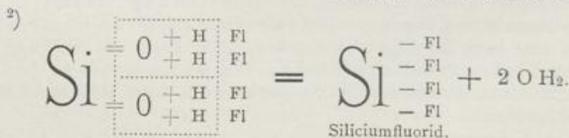
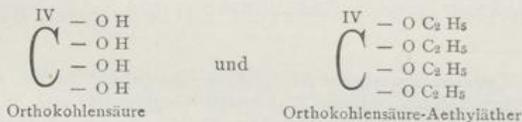
chlorid, SiCl_4 , eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.52 und dem Siedep. 75° .¹⁾

Siliciumfluorid, SiF_4 , erhält man bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff, FH , (siehe Fluor) auf Siliciumdioxyd, SiO_2 . Zur Darstellung erwärmt man Flussspath, CaF_2 , mit Quarzsand, (SiO_2), oder Glaspulver und concentrirter Schwefelsäure: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{FH}$; der gebildete Fluorwasserstoff wirkt dann auf das Siliciumdioxyd ein: $\text{SiO}_2 + 4\text{FH} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,²⁾ und Siliciumfluorid ent-

¹⁾ Gewöhnlich wird das Siliciumtetrachlorid dargestellt durch Ueberleiten von Chlor über ein inniges Gemenge von Siliciumdioxyd mit Kohle bei Rothgluth: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 4\text{Cl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$. Ein derartiges Gemenge von SiO_2 mit C erhält man, wenn man Kieselsäure, $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit Oel zu einem dicken Brei anrührt, daraus Kugeln formt und diese im bedeckten Tiegel glüht. Mit Wasser setzt sich Siliciumtetrachlorid um zu **normaler Kieselsäure**, *Orthokieselsäure*, $\text{Si}(\text{OH})_4$, und Chlorwasserstoff, ClH :



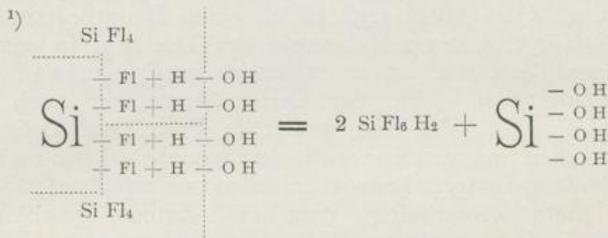
Die der *Orthokieselsäure* — die Orthoformen der Säuren kann man sich entstanden denken durch Absättigen sämtlicher Valenzen eines Säure-bildenden Elementes durch »Hydroxyl, OH « — entsprechende *Orthokohlensäure*, $\text{C}(\text{OH})_4$, ist nur in Gestalt sog. »Ester« (siehe Organische Chemie), wie, $\text{C}(\text{O C}_2\text{H}_5)_4$, bekannt:



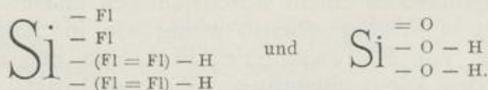
Diese Bildung des flüchtigen Siliciumfluorides ist auch der Grund, warum Fluorwasserstoff resp. Flusssäure, d. h. die wässrige Auflösung des Gases, Glas ätzt. Zugleich beruht darauf das »Aufschliessen der Silicate« vermittelst Flusssäure und concentrirter Schwefel-

weicht als farbloses, stechend riechendes, stark rauchendes Gas. Es ist nicht brennbar und wird durch 30 Atmosphären Druck oder bei -107° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Sehr *charakteristisch* ist sein Verhalten gegen Wasser, von welchem es in normale Kieselsäure, $\text{Si}(\text{OH})_4$, die sich gallertartig abscheidet, und **Kieselfluorwasserstoffsäure**, SiFl_6H_2 , zerlegt wird: $3 \text{SiFl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{SiFl}_6\text{H}_2 + \text{Si}(\text{OH})_4$ ¹⁾; cf. pag. 176. Letztere ist nur in wässriger Lösung bekannt, da durch starkes Eindampfen die Säure zerfällt: $\text{SiFl}_6\text{H}_2 = \text{SiFl}_4 + 2 \text{FlH}$, und die beiden Componenten sich verflüchtigen. Ihre wässrige Lösung gibt aber mit Salzen der Alkalimetalle²⁾ und Chlorbaryum schwer lösliche Niederschläge; Kieselfluorkalium, SiFl_6K_2 , ist, frisch gefällt, gelatinös und irisirend, Kieselfluornatrium, SiFl_6Na_2 , krystallin, nicht irisirend, Kieselfluorbaryum,

säure, wenn in den Silicaten die Alkalien bestimmt werden sollen; nach Rose verwendet man vortheilhaft an Stelle von Flusssäure Fluorammonium, FlNH_4 , indem man das feingepulverte Silicat mit der 6fachen Menge des Salzes mischt, das Gemisch mit Wasser durchfeuchtet, erhitzt bis keine Dämpfe mehr entweichen, und schliesslich mit Schwefelsäure abraucht.



Die Kieselfluorwasserstoffsäure kann analog der Kieselsäure, SiO_2H_2 , constituirt betrachtet werden, wenn man sich 1 O durch 2 Fl ersetzt denkt; cf. pag 121, Anm. 3:



²⁾ Daher ist die Kieselfluorwasserstoffsäure ein vorzügliches Mittel, um andere, namentlich organische Säuren, aus ihren Alkalisalzen abzuschneiden.

SiFl_6Ba , bildet kleine harte Kryställchen;¹⁾ cf. pag. 140, Anm.

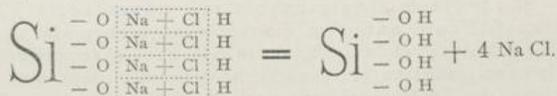
Amorphes Silicium verbrennt an der Luft zu **Siliciumdioxyd**, SiO_2 , *Kieselsäureanhydrid*, Kieselerde, ein weisses amorphes Pulver vom spec. Gew. 2.2. Wie schon erwähnt, kommt dasselbe auf unserem Planeten in beträchtlicher Menge vor; aber es findet sich nicht nur im Mineralreich, sondern auch im Pflanzen- und Thierreiche, z. B. im glasigen Ueberzug des Strohs, Bambus, des spanischen Rohrs, in den Schachtelhalmen u. s. w., dann im Panzer der Diatomeen — die Infusorienerde oder Kieselguhr, welche in der Lüneburger Heide und bei Berlin massenhaft angetroffen wird, besteht aus dem Verwesungsrückstand solcher Geschöpfe — in den Federn und Haaren. Im Mineralreiche findet es sich, im hexagonalen System krystallisirt, als Quarz, welcher farblos und durchsichtig Bergkrystall (spec. Gew. 2.6) genannt wird; der durch Mangan violett gefärbte Quarz heisst Amethyst; andere Arten sind der Milchquarz, der Rosenquarz, welcher im Lichte stark abblässt, der Rauchtöpas, welcher durch bituminöse Stoffe gefärbt erscheint; körnig-krystallin tritt er in mächtigen Massen auf als Quarzfels und bildet einen Hauptbestandtheil des Granits, Syenits, sowie des Gneises. In weniger reinem Zustande ist er enthalten im Quarzsand und Sandstein. Wie der Quarz krystallisirt auch der Tridymit, der fast immer in Form von Drillingskrystallen angetroffen wird, hexagonal. Amorphes Siliciumdioxyd kommt natürlich vor als Opal; dieser ist stets wasserhaltig, manchmal farblos, gewöhnlich aber gefärbt. Achat, Chalcedon, Feuerstein u. s. f. sind innige Gemenge von amorpher Kieselerde mit Quarz oder Tridymit. Das Siliciumdioxyd schmilzt im Knallgasgebläse zu einem durchsichtigen Glase. Es löst sich nicht in Wasser, ebenso wenig wie in Säuren, mit Ausnahme von Flusssäure, FlH , von der es unter Bildung des leicht flüchtigen Siliciumfluorids (siehe

¹⁾ Alle Kieselfluorverbindungen werden durch Erhitzen zerlegt in flüchtiges Siliciumfluorid und Fluormetall, z. B.: SiFl_6K_2 (geglüht) = $\text{SiFl}_4 + 2\text{FlK}$.

oben) zersetzt wird. Auch in Alkalilaugen ist fein vertheiltes Siliciumdioxyd löslich, und zwar besonders leicht die amorphe, sowie die künstlich aus den Kieselsäurehydraten durch gelindes Glühen dargestellte Kieselerde. Daher findet es sich in manchen Quellwassern, namentlich in den heißen Quellen Islands und Neuseelands, aus denen sich dasselbe bei Luftzutritt absetzt als lockere Masse: »Kieselsinter«, »Kieseltuff«.

Wie das Kohlendioxyd, gehört auch das Siliciumdioxyd zur Klasse der Säure-bildenden Oxyde; cf. pag. 72, Anm. 3. Jedoch besitzt das Siliciumdioxyd in hohem Maasse die Fähigkeit zur Bildung complexer Hydrate, die meist als *Anhydro-* oder *Poly-Säuren* aufgefasst werden; cf. pag. 211. Das normale Hydrat, $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die **Orthokieselsäure**, $\text{Si}(\text{OH})_4$, cf. pag. 206, Anm. 1, fällt beim Ansäuern einer Lösung von Wasserglas¹⁾ als undurchsichtige Gallerte, wobei aber ein Theil gelöst bleibt, so dass in genügend verdünnten Wasserglas-Lösungen überhaupt kein Niederschlag durch Säuren hervorgerufen wird. Dialysirt man eine derartige Lösung — cf. pag. 180, Anm. 1 — so resultirt eine klare Lösung von Kieselsäure in Wasser. Letztere besitzt eine schwach saure Reaction; dennoch ist sie ganz geschmacklos; sie erstarrt nach einiger Zeit

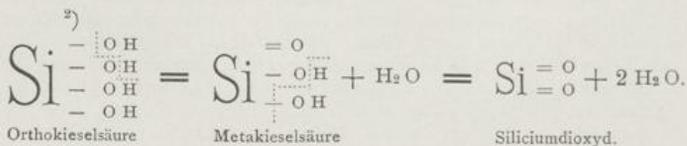
¹⁾ Das Natronwasserglas z. B. ist Natriumtetrasilicat, $\text{Si}_4\text{O}_9\text{Na}_2$; cf. pag. 211. Löst man dieses in Natronlauge, NaOH , dann erhält man *Natriumorthosilicat*, $\text{Si}(\text{ONa})_4$: $\text{Si}_4\text{O}_9\text{Na}_2 + 14 \text{NaOH} = 4 \text{Si}(\text{ONa})_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Beim Ansäuern hat man also:



Das Natronwasserglas bildet glasartig durchscheinende amorphe Stücke von regelmässigem Bruch. Am Platindraht oder auf Kohle schmilzt es zu einem klaren Glase, welches durch Metalloxyde ähnlich dem Borax gefärbt wird. Es schmeckt laugenhaft, adstringirend, reagirt stark alkalisch, da die Kieselsäure nur eine sehr schwache Säure ist. In Wasser löst es sich nach längerem Kochen, aber nur in ganz fein gepulvertem Zustand; Zusatz von Natronlauge beschleunigt die Löslichkeit.

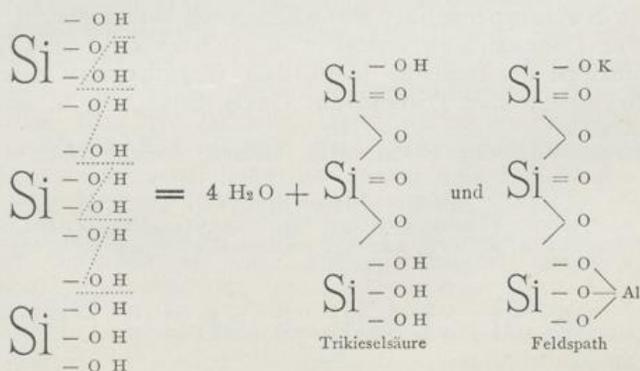
von selbst zu einer durchsichtigen Gallerte. Die Orthokieselsäure spaltet sehr leicht Wasser ab; lässt man nämlich die durch Dialyse dargestellte Kieselsäure-Lösung bei 15° im Vacuum eindunsten und trocknet die entstehende glasartige Masse über Schwefelsäure, dann hat dieselbe annähernd die Zusammensetzung, $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_3\text{H}_2$: **Metakieselsäure**, gewöhnliche Kieselsäure. Und, beim Verdampfen der angesäuerten Wasserglas-Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockene¹⁾ tritt noch weitere Wasserabspaltung ein; das hierbei erhaltene weisse amorphe Pulver besteht, wenigstens zum grössten Theil, aus Siliciumdioxyd, SiO_2 , welches beim Glühen der Hydrate als lockeres, leichtes Pulver wasserfrei hinterbleibt.²⁾ Die gefällten Kieselsäurehydrate, $\text{Si}(\text{OH})_4$ resp. SiO_3H_2 , lösen sich nun, wie auch die natürlich vorkommende Infusorienerde, in Alkalilaugen; sogar kohlen-saure Alkalien bringen die gefällten Hydrate bei längerem Kochen in Lösung, jedoch kaum die natürliche Kieselerde. Alle Arten von Kieselsäure geben aber beim Schmelzen mit Aetzkalkalien oder kohlen-sauren Alkalien glasartige Massen, das sog. Wasserglas, welches in Wasser, leichter in Alkalilaugen sich auflöst. Derartig gewonnene kieselsaure Salze oder Silicate der Alkalien sind also in Wasser löslich; alle anderen Silicate sind dagegen in Wasser unlöslich, weshalb eine Wasserglaslösung mit anderen Metallsalzen Niederschläge von Doppelsilicaten liefert; solche Doppelsilicate kommen in der Natur sehr verbreitet vor.

¹⁾ Wird die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung der Alkalisilicate auf dem Wasserbade mehrmals zur völligen Trockniss verdampft, dann ist die Abscheidung der Kieselsäure quantitativ, namentlich, wenn man, nach dem letzten Eindampfen, den Trockenrückstand noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt.



Gleich dem Kali- oder Natron-Wasserglas, $Si_4O_9K_2$ resp. $Si_4O_9Na_2$, besitzen die Silicate grossentheils eine complicirtere Zusammensetzung, indem sie sich von Polykieselsäuren ableiten, die für sich nicht bekannt sind; nur verhältnissmässig wenigen Silicaten liegen die einfachen Hydrate, $Si(OH)_4$ resp. SiO_3H_2 , zu Grunde. Es entsprechen z. B. der Orthokieselsäure, $Si(OH)_4 = SiO_2 \cdot 2 H_2O$, der *Olivin*, SiO_4Mg_2 , das *Kieselzinkerz*, SiO_4Zn_2 , der *Zircon*, SiO_4Zr ; der Metakieselsäure, $SiO_3H_2 = SiO_2 \cdot H_2O = Si(OH)_4 - H_2O$, der *Wollastonit*, SiO_3Ca , und die *Alkalisilaze*, SiO_3K_2 resp. SiO_3Na_2 ; einer Dikieselsäure, $Si_2O_5H_2 = 2 SiO_2 \cdot H_2O = 2 Si(OH)_4 - 3 H_2O$, der *Petalit*, Si_2O_5LiNa , einer weiteren Dikieselsäure, $Si_2O_7H_6 = 2 SiO_2 \cdot 3 H_2O = 2 Si(OH)_4 - H_2O$, der *Serpentin*, $Si_2O_7Mg_3$; einer Trikieselsäure, $Si_3O_8H_4 = 3 SiO_2 \cdot 2 H_2O = 3 Si(OH)_4 - 4 H_2O$ ¹⁾, der *Feldspath*, Si_3O_8AlK ; einer Tetrakieselsäure, $Si_4O_9H_2 = 4 SiO_2 \cdot H_2O = 4 Si(OH)_4 - 7 H_2O$, das Kali- und Natron-Wasserglas, $Si_4O_9K_2$ resp. $Si_4O_9Na_2$; etc. etc. Alle künstlich dargestellten Silicate werden durch Säuren unter Abscheidung von Orthokieselsäure, $Si(OH)_4$, zersetzt. Von den natürlich vor-

¹⁾ Als »Anhydrosäure« lässt sich z. B. die dem Feldspath zu Grunde liegende Trikieselsäure folgendermassen aus 3 Mol. Orthokieselsäure, $Si(OH)_4$, durch Abspaltung von 4 Mol. Wasser ableiten:



kommenden gehören jedoch nur wenige, wie der Wollastonit, SiO_3Ca , und die Zeolithe, zu den durch Säuren zersetzbaren Silicaten. Die durch Säuren nicht zersetzbaren Silicate, wie der Feldspath, müssen durch Schmelzen mit der 6fachen Menge kohlen-saurem Kalium-Natrium, CO_3KNa , cf. pag. 76, Anm. 1, oder vermittelst Flusssäure und concentrirter Schwefelsäure, cf. pag. 206, Anm. 2, aufgeschlossen werden.

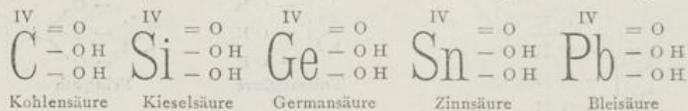
Bringt man Kieselsäure oder irgend ein Silicat in die Phosphorsalzperle (siehe Phosphor), so wird beim Erhitzen die Base des Silicats von der Phosphorsäure aufgenommen, während die Kieselsäure ungelöst bleibt und als weisse, undurchsichtige Masse in der Perle herumschwimmt: Kieselskelett; *Nachweis der Kieselsäure und der Silicate.*

In den unpaaren Reihen der IV. Gruppe folgen auf das metalloide Silicium die Schwermetalle Germanium, Zinn, Blei; cf. pag. 186. Ihre Dioxyde, GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 , besitzen daher wie das Siliciumdioxyd, SiO_2 , metalloiden Habitus und sind Anhydride der Säuren, GeO_3H_2 , SnO_3H_2 , PbO_3H_2 ¹⁾, die jedoch nur schwach sauren Charakter aufweisen. Entsprechend der Zunahme der Basicität mit steigendem Atom-Gewicht, welche Zunahme sich ja in allen Gruppen bemerkbar macht — cf. pag. 31, ist die Bleisäure, PbO_3H_2 , als ganz schwache Säure nur wenig beständig, indem sogar das Kaliumplumbat, PbO_3K_2 , durch Wasser leicht in seine Componenten zerlegt wird. Ferner zeigt sich die Zunahme der Basicität daran, dass Germanium, Zinn, Blei ausser den Dioxyden, GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 , noch

II

Monoxyde der Form, RO , liefern, welche aber nur

¹⁾ Diese Säuren sind der Kohlensäure, CO_3H_2 , und der Kieselsäure, SiO_3H_2 , analog, wodurch sich folgende Reihe ergibt:



schwache Basen sind. Und, mit der Zunahme der Basicität wächst auch die Beständigkeit dieser Monoxyde, so dass das Bleimonoxyd, PbO , sowie dessen Salze durch grosse Beständigkeit sich auszeichnen, während die Salze der Monoxyde des Germaniums und Zinns, des GeO resp. SnO , sehr leicht durch Oxydation in die respectiven Dioxyd-Verbindungen übergehen.¹⁾ Dann soll nicht unerwähnt bleiben, dass man vom Silicium kein niederes Oxyd kennt, obwohl der Kohlenstoff das Kohlenoxyd, CO , zu bilden im Stande ist.

Germanium.

$Ge = 72.3.$

Das Germanium, welches Cl. Winkler in einem sehr seltenen Freiburger Minerale, dem Argyrodit, $GeS_2 \cdot 3 Ag_2S$, entdeckt hat, beansprucht vor Allem dadurch grosses Interesse, dass es sich mit dem von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems vorausgesagten Elemente „*Ekasilicium*“ identisch erwies; die vollkommene Uebereinstimmung seiner Eigenschaften mit den theoretisch abgeleiteten des Ekasiliciums ist eine weitere glänzende Bestätigung dieser Gesetzmässigkeit; cf. pag. 33. Das metallische Germanium erhält man durch Reduction des Dioxydes, GeO_2 , im Wasserstoffstrom oder vermittelt Kohle als ein dunkelgraues Pulver, welches gegen 900^0 schmilzt und beim Erstarren in grauweissen, glänzenden Octaëdern krystallisirt. Sein spec. Gew. beträgt 5.5. In Chlorgas verbrennt es bei gelindem Erhitzen mit bläulichem Licht zu **Germaniumtetrachlorid**, $GeCl_4$, das eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 86^0 vorstellt. Beim Erhitzen in trockenem Chlorwasserstoff liefert es, analog dem Silicium — cf. pag. 205, das **Germaniumchloroform**, $GeHCl_3$, eine bewegliche Flüssigkeit, die gegen 72^0 siedet. An der Luft verbrennt es unter Bildung weisser Dämpfe zu

¹⁾ So nimmt auch das Hydrat des Zinnmonoxyds, $2 SnO \cdot OH_2$, an der Luft leicht Sauerstoff auf.

Germaniumoxyd, GeO_2 , Germaniumsäureanhydrid, *Germanioxyd*, ein feuerbeständiges weisses Pulver. Von diesem leiten sich ab die *Germanisalze*, GeX_4 ; aus deren stark angesäuerten Lösungen fällt Schwefelwasserstoff das **Germaniumsulfid**, GeS_2 , als weissen, voluminösen Niederschlag, der in Säuren unlöslich, in Wasser aber leicht löslich ist.¹⁾ Durch Glühen von **Germaniumsäure**, Ge(OH)_4 oder GeO(OH)_2 ²⁾, im Kohlensäurestrom entsteht das schwarzgraue, pulverförmige **Germaniumoxydul**, GeO , *Germanooxyd*.³⁾

Zinn.

Sn = 117.9.

Das Zinn, Stannum, kommt in der Natur selten gediegen vor und findet sich namentlich als Zinnstein, SnO_2 , in Cornwall, im Erzgebirge, auf der Sundainsel Banca, in Peru, Australien. Zur Gewinnung des metallischen Zinns wird der Zinnstein gepocht und durch Schlemmen von der Gangart möglichst befreit, dann geröstet, um Schwefel und Arsen zu entfernen, und schliesslich mit Kohle (Anthracitklein) in Flammöfen niedergeschmolzen: $\text{SnO}_2 + 2\text{C} = \text{Sn} + 2\text{CO}$. Das so gewonnene »Werkzinn« wird zur Reinigung nochmals erhitzt, wodurch das leicht schmelzbare Zinn, sich verflüssigend, abfließt und eine Legirung von Zinn, Eisen, Arsen hinterlässt. Von den verschiedenen Handelssorten ist das »Banca-Zinn« das reinste.

Zinn ist ein bläulich weisses, stark glänzendes, dehnbares, weiches Metall vom Schmelzpunkt 235° und

¹⁾ Das Disulfid, GeS_2 , löst sich in Schwefelalkalien zu Sulfogermanaten, welche den Sulfostannaten (siehe Zinn) entsprechen.

²⁾ Die normale Germaniumsäure, Ge(OH)_4 , bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf das Tetrachlorid, $\text{GeCl}_4 - \text{GeCl}_4 + 4\text{H}\cdot\text{OH} = \text{Ge(OH)}_4 + 4\text{ClH}$. Dieselbe verliert leicht Wasser, wodurch sie in Germansäure, GeO_3H_2 , resp. Germaniumdioxyd, GeO_2 , übergeht. In schmelzenden Alkalien löst sich dieselbe ohne Schwierigkeit, und zwar zu Alkaligermanaten.

³⁾ Das Germaniumoxydul, GeO , ist die Basis der Germanosalze, GeX_2 . Aus ihrer Lösung fällt Schwefelwasserstoff rothbraunes Germaniumsulfür, GeS .

dem spec. Gew. 7.3. Es besitzt einen hackigen Bruch, das Biegen desselben verursacht ein Geräusch — »Zinn-
geschrei«, indem die Krystalltheilchen des krystallinen
Metalls sich an einander reiben. Es lässt sich leicht zu
Stanniol auswalzen und in dünne Blättchen — Zinn-
folie — ausschlagen. Bei 200° wird es so spröde, dass
man es pulvern kann; bei Weissgluth verflüchtigt es sich.
An der Luft erhitzt, verbrennt es mit intensiv weissem
Licht zu Zinndioxyd, SnO₂. Dagegen verändert sich
Zinn bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht,
weshalb es zum »Verzinnen« von kupfernen und eisernen
Kochgeschirren¹⁾ benützt wird. Gebrauchsgegenstände
aus Zinn dürfen in Deutschland höchstens 10 Proc.
Blei enthalten. Das Schnellloth der Klempner ist eine
Legirung²⁾ von Zinn mit Blei im Verhältniss 2 : 1, 1 : 1,
1 : 2; das Britanniametall besteht aus 9 Theilen Zinn,
1 Theil Antimon und enthält häufig noch 2 bis 3 Proc.
Zink und gegen 1 Proc. Kupfer.

Zinn löst sich bei gelindem Erwärmen in concen-
trirter Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff³⁾
und Bildung von **Zinnchlorür**, SnCl₂, *Stannochlorid*,
Stannum chloratum, welches beim Verdunsten
der Lösung mit zwei Mol. Wasser — SnCl₂ · 2H₂O:
»Zinnsalz« — monoklin krystallisirt; das Krystallwasser
entweicht bei 100°. Das wasserfreie Salz, welches
durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf
erhitztes Zinn erhalten wird, schmilzt bei 250° und
destillirt bei 606° nicht ganz ohne Zersetzung. Das
gewässerte Salz löst sich in wenig Wasser unzersetzt
und klar auf, mit mehr Wasser trübt sich die Flüssigkeit
indem sich basisches Stannochlorid, 2Sn(OH)Cl ·
H₂O, abscheidet,⁴⁾ das auf Zusatz von Säuren wieder in
Lösung geht; der gleiche Niederschlag entsteht auch
wenn die klare Lösung mit Luft in Berührung kommt:

¹⁾ Weissblech ist verzinnertes Eisenblech.

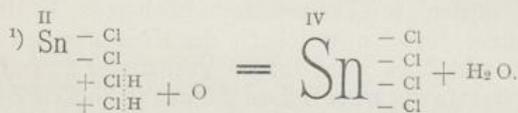
²⁾ Ueber die Legirungen des Zinns vgl. noch pag. 101, Anm. 1.

³⁾ Vgl. pag. 151 — Zinnchlorür ist löslich in Aether.

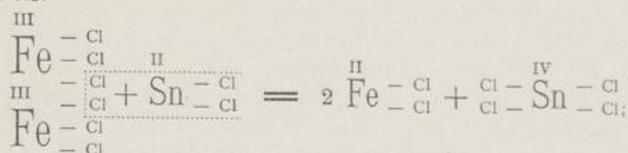
⁴⁾
$$\text{Sn} \begin{array}{c} \text{— Cl} \\ | \\ \text{— Cl + H —} \\ | \\ \text{— OH} \end{array} \text{OH} = \text{Sn} \begin{array}{c} \text{— Cl} \\ | \\ \text{— OH} \end{array} + \text{ClH}.$$

$3 \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{SnCl}_4 + 2 \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$. Die salzsaure Lösung von Zinnchlorür nimmt leicht Sauerstoff auf¹⁾ und ist daher ein energisches Reduktionsmittel;²⁾ u. A. reducirt dieselbe Sublimat, HgCl_2 , zu weissem, pulverigem Calomel resp. grauem, fein vertheiltem metallischem Quecksilber; cf. pag. 166: *Nachweis des Zinns und Unterschied der Stanno- von den Stanniverbindungen.*

Alkalilaugen, Ammoniak oder Alkalicarbonate fallen aus Zinnchlorürlösung einen weissen Niederschlag des **Hydrates**, $2 \text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}_2\text{O}_3\text{H}_2$ ³⁾. In Alkali-

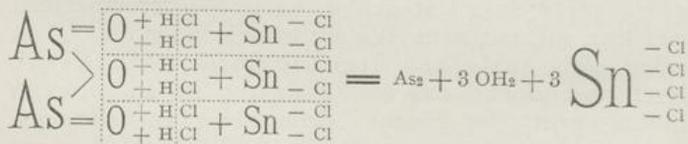


²⁾ z. B. Eisenchlorid, FeCl_3 , wird reducirt zu Eisenchlorür, FeCl_2 :



daher fällt auch auf Zusatz von Zinnchlorür zu einem Gemisch von Ferrichlorid mit Ferricyankalium Turnbull's Blau (siehe Eisen) aus.

Eine stark salzsaure Lösung von arseniger Säure, As_2O_3 , wird beim Kochen reducirt zu metallischen Arsen, das sich braun bis braunschwarz abscheidet (Arzneibuch):



³⁾ Die Reaction verläuft derart, dass zunächst normales Stannohydroxyd, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, sich bildet:

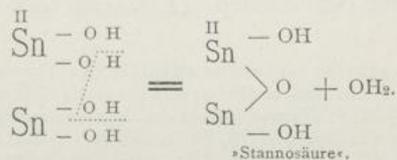


zwei Moleküle des letzteren spalten aber sofort Wasser ab, wodurch das Hydrat, $\text{Sn}_2\text{O}_3\text{H}_2$, entsteht, welches wegen seiner Eigenschaft,

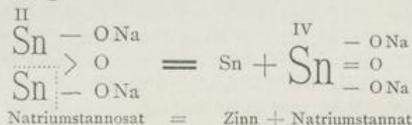
laugen löst sich dieses auf unter Bildung von „Stannosaten“, $\text{Sn}_2\text{O}_3\text{K}_2$ resp. $\text{Sn}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, deren Lösung beim Kochen sich zersetzt; eine alkalische Zinnchlorürlösung, welche Stannosat enthält, wirkt daher gleichfalls reducirend.¹⁾ Durch Erhitzen des Hydrates im Kohlensäurestrom entsteht das **Zinnoxidul**, SnO , *Stannooxyd*, als schwarzes Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft entzündet und zu Zinndioxyd, SnO_2 , verbrennt. *Stannooxyd*, SnO , ist die Basis der *Stannosalze*, SnX_2 , in welchen das Zinn zweiwertig fungirt.

Schwefelwasserstoff erzeugt in der nicht zu sauren Lösung von Stannosalzen einen braunen Niederschlag von **Zinnsulfür**, SnS , *Stannosulfid*, der in verdünnten Säuren unlöslich und in farblosen d. h. einfach Schwefelalkalien, wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, K_2S , etc., so gut wie unlöslich ist: *Unterschied der Stanno- von den*

mit Alkalien Salze — die »Stannosate«, $\text{Sn}_2\text{O}_3\text{R}_2$ — zu liefern, als »Stannosäure« bezeichnet werden kann:



¹⁾ Die Zersetzung der Stannosatlösung beim Kochen erfolgt nach der Gleichung:



Ist jedoch in der Flüssigkeit zugleich eine reducibare Substanz vorhanden, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen kein Zinn ab, sondern das Stannosat entzieht jener Sauerstoff und verwandelt

sich in Stannat: $\text{Sn}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + \text{O}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{SnO}_2\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Suspendirt man daher z. B. Wismuthhydroxyd, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, in der alkalischen Zinnchlorürlösung, so reducirt 1 $\text{Sn}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ schon in der Kälte 4 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ zu schwarzem Wismuthoxydul, BiO ,

denn: $4\text{Bi}(\text{OH})_3 - \text{O}_2 = 4\text{BiO} + 6\text{H}_2\text{O}$; also: $\text{Sn}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 4\text{Bi}(\text{OH})_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{SnO}_2\text{Na}_2 + 4\text{BiO} + 7\text{H}_2\text{O}$: *Nachweis des Wismuths.*

*Stanniverbindungen.*¹⁾ In gelben, d. h. mehrfach Schwefelalkalien, wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, K_2S_5 , etc., geht das Zinnsulfür jedoch in Lösung, denn es bildet sich zunächst Zinndisulfid, SnS_2 , und daraus lösliches Alkalisulfostannat, SnS_3R_2 : 1. $\text{SnS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_5 = \text{SnS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_4$; 2. $\text{SnS}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{SnS}_3(\text{NH}_4)_2$ ²⁾. Zinnsulfür erhält man auch durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel in Form einer blaugrünen krystallinen Masse.

Alle *Stannosalze*, SnX_2 ,³⁾ wirken energisch reducierend — cf. pag. 216 — und werden durch Oxydationsmittel leicht in *Stannisalze*, SnX_4 , übergeführt. So liefert die Oxydation einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür mit Chlor oder Salpetersäure **Zinnchlorid**, SnCl_4 , *Stannichlorid*; man erhält dasselbe beim Erhitzen von Zinn im Chlorstrom als farblose, stark rauchende Flüssigkeit — Spiritus fumans Libavii — vom spec. Gew. 2.27 und dem Siedep. 117°. An der Luft zieht

¹⁾ Das Zinnsulfür ist ferner unlöslich in Ammoncarbonat, löslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure — $\text{SnS} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$; *Unterschied von den Sulfiden des Arsens*. Königswasser löst es zu Stannichlorid, $\text{SnCl}_4 - 3\text{SnS} + 4\text{NO}_3\text{H} + 12\text{ClH} = 3\text{SnCl}_4 + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$; durch überschüssiges Königswasser wird der abgeschiedene Schwefel zu Schwefelsäure, SO_4H_2 , oxydirt! Concentrirte Salpetersäure verwandelt Zinnsulfür in Metazinnsäure, $(\text{SnO}_3\text{H}_2)_x$!

²⁾ Die Unlöslichkeit des braunen Zinnsulfürs in einfach Schwefelalkalien ist auch der Grund, warum man in der Analyse gelbes Schwefelammon, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, zum Ausziehen des Schwefelwasserstoff-Niederschlags verwenden muss! — Wird die Lösung des braunen Zinnsulfürs, SnS , in gelbem Schwefelammon, welche also Ammoniumsulfostannat, $\text{SnS}_3(\text{NH}_4)_2$, enthält, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dann fällt gelbes Stannisulfid, SnS_2 , aus: Umwandlung des Stannosulfids in Stannisulfid!

³⁾ Von den Stannosalzen ist noch erwähnenswerth das Stannitrat, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$; dieses entsteht, neben Ammoniumnitrat, NO_3NH_4 , bei der Einwirkung kalter, verdünnter Salpetersäure auf Zinn: $4\text{Sn} + 10\text{NO}_3\text{H} = 4\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_3\text{NH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$; cf. pag. 151, Anm. 3; ferner das Stannosulfat, SnSO_4 , das sich beim Kochen von Zinn mit concentrirter Schwefelsäure, neben Schwefeldioxyd, SO_2 , bildet: $\text{Sn} + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SnSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; cf. l. c. Anm. 2.

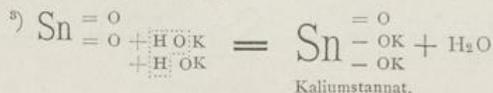
Hydrat, SnO_3H_2 , jedoch in Säuren und Alkalien unlöslich, indem durch Polymerisation die *unlösliche Modification der Zinnsäure*, die sog. *Metazinnsäure*, $(\text{SnO}_3\text{H}_2)_x$, sich bildet. Man erhält dieselbe auch bei der Oxydation von Zinn mit starker Salpetersäure als ein weisses Pulver.¹⁾ Schmilzt man die Metazinnsäure mit festem Aetznatron, NaOH , im Silberiegel, so geht dieselbe in das Natriumsalz der gewöhnlichen Zinnsäure, SnO_3Na_2 , über, das durch Ausziehen der Schmelze mit Wasser in Lösung gebracht werden kann.²⁾

Wird Zinnsäure resp. Metazinnsäure erhitzt oder Zinn an der Luft verbrannt, dann resultirt **Zinnoxid**, SnO_2 , *Stannioxyd*, *Zinnsäureanhydrid*, ein weisses, bei jedesmaligem Erhitzen dunkelgelb werdendes Pulver; stark geglüht, ist es in Säuren und Alkalilauge unlöslich, lässt sich aber durch Schmelzen mit Aetzkalken in lösliche Stannate, SnO_3R_2 ³⁾, überführen.

Das Natriumstannat, $\text{SnO}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wird unter dem Namen »Präparirsalz« in der Kattundruckerei benützt. Auch entsteht Natriumstannat, neben Wasserstoff, beim Kochen von Zinn mit Natronlauge; cf. pag. 152, Anm. 2.

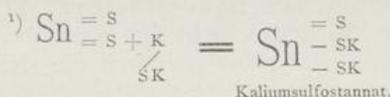
¹⁾ Wird die Metazinnsäure mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so resultirt weisses »Metazinnchlorid«, $(\text{SnCl}_4)_x$, welches in der concentrirten Säure ebenfalls unlöslich ist, aber in reinem Wasser sich auflöst. Aus der Lösung des Metazinnchlorids fällt verdünnte Schwefelsäure das Zinn als in Säuren unlösliche Metazinnsäure; Unterschied von gewöhnlichem Zinnchlorid. Beim Kochen mit Natronlauge bildet sich Natriummetastannat, $(\text{SnO}_3\text{Na}_2)_x$, das in Natronlauge unlöslich ist, sich aber löst, wenn man die Natronlauge abgiesst und Wasser zusetzt; Unterschied von dem gewöhnlichen zinnsauren Natrium, SnO_3Na_2 ; denn letzteres löst sich auch in Natronlauge!

²⁾ Ist beim Schmelzen mit Aetznatron zugleich noch Metaantimonensäure SbO_3H , vorhanden, so wird dieselbe in pyroantimon-saures Natrium, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, übergeführt; beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt aber saures pyroantimon-saures Natrium, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welches in Alkohol unlöslich ist, wogegen das zinn-saure Natrium, SnO_3Na_2 , sich auch in Alkohol löst: *Trennung des Zinns vom Antimon*.

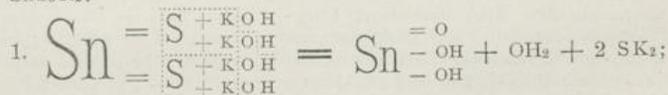


Aus sauren Stannisalzlösungen fällt Schwefelwasserstoff einen eigelben Niederschlag von **Zinnsulfid**, SnS_2 , *Stannisulfid*; *charakteristisch für Stannisalze*. In Schwefelalkalien löst es sich leicht zu Alkalisulfostannaten, SnS_3R_2 ¹⁾, aus deren Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder das eigelbe Zinnsulfid ausgeschieden wird: $\text{SnS}_3\text{R}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SnS}_2 + \text{SO}_4\text{R}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Durch Erhitzen von Zinnfeile mit Salmiak und Schwefel wird es erhalten in Form goldglänzender Blättchen: Musivgold, Aurum musivum sive mosaicum; letzteres dient zum Bronciren von Gyps, Holz u. s. f.

Aus Zinnsalzlösungen schlägt bei Gegenwart von Salzsäure Zink metallisches Zinn schwammförmig nieder; wird diese Operation in einem Platinschälchen



Durch die Löslichkeit in mehrfach Schwefelalkalien trennt man die Schwefelverbindungen des Zinns von jenen des *Hg, Ag, Pb, Bi, Cu, Cd*. — Die Löslichkeit in concentrirter Salzsäure — $\text{SnS}_2 + 4\text{HCl} = \text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{S}$ — unterscheidet das Zinnsulfid von den Sulfiden des Arsens. — Kochen mit Ammoncarbonatlösung ist jedoch zur Trennung des Schwefelzinns vom Schwefelarsen nicht zu empfehlen, weil hierbei ca. 10 Proc. SnS_2 mit dem Schwefelarsen in Lösung gehen; aus der Lösung des SnS_2 in Ammoncarbonat fällt verdünnte Schwefelsäure weisse, voluminöse Flocken des Zinnoxysulfides, $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; F.W.S. — Ferner löst sich Zinnsulfid leicht in Aetzalkalien, und zwar zu einem Gemenge von Alkalistannat, SnO_3R_2 , mit Alkalisulfostannat, SnS_3R_2 :



die gebildete Zinnsäure geht nun sofort als Stannat in Lösung: $2. \text{SnO}_3\text{H}_2 + 2\text{KOH} = \text{SnO}_3\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, während das entstandene Schwefelkalium, SK_2 , mit noch vorhandenem Zinnsulfid sich vereinigt zu Sulfostannat: $2 \text{SnS}_2 + 2 \text{SK}_2 = 2 \text{SnS}_3\text{K}_2$; also $3 \text{SnS}_2 + 6 \text{KOH} = \text{SnO}_3\text{K}_2 + 2 \text{SnS}_3\text{K}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. — In Ammoniak löst sich das Stannisulfid nur schwer mit orangerother Farbe. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt Stannisulfid zu Metazinnsäure (neben Schwefelsäure)!

vorgenommen, so scheidet sich das Zinn am Zink ab, ohne das Platin zu schwärzen; *Nachweis des Zinns und Unterschied von Antimon.*

Mit Soda auf Kohle geschmolzen geben alle Zinnverbindungen weisse, ductile Metallflitter und sehr schwachen weissen Beschlag.¹⁾

Blei.

Pb = 206.4.

Das Blei, Plumbum, findet sich selten im metallischen Zustand, dagegen ist es allgemein verbreitet als Bleiglanz, PbS; viel weniger häufig kommen vor Cerussit, Weissbleierz, CO₃Pb, Anglesit, SO₄Pb, Chrombleierz, Rothbleierz, CrO₄Pb, Molybdänbleierz, Gelbbleierz, MoO₄Pb, Scheelbleierz, WO₄Pb. Die Gewinnung des Bleis geschieht fast ausschliesslich aus dem Bleiglanz, und zwar entweder durch die »Niederschlagsarbeit« oder den »Röstprozess.«²⁾

Blei ist ein bläulich graues, sehr dehnbares, weiches Metall³⁾ vom spec. Gew. 11.4; es schmilzt bei 334° und destillirt gegen 1700°. Das geschmolzene Blei bedeckt sich mit einem graugelben Pulver: »Bleiasche«, einem Gemenge von Blei mit Bleioxyd, PbO. Auf frischer

¹⁾ Zinnverbindungen lassen sich noch daran erkennen, dass sie beim Glühen auf Kohle nach dem Befeuchten mit Kobaltsolution bläulich grüne Massen liefern.

²⁾ Die »Niederschlagsarbeit« besteht darin, dass man den Bleiglanz mit Eisenabfällen niederschmilzt, wodurch Schwefeleisen und metallisches Blei entstehen: $PbS + Fe = FeS + Pb$. — Im »Röstprozess« wird der Bleiglanz zunächst an der Luft geröstet; es oxydirt sich hierbei ein Theil des Schwefelbleies zu Bleioxyd, resp. Bleisulfat: $PbS + 3O = PbO + SO_2$, resp. $PbS + 4O = SO_4Pb$. Beim darauffolgenden Glühen des Röstgutes unter Luftabschluss reagieren das gebildete Bleioxyd resp. schwefelsaure Blei mit dem unveränderten Schwefelblei: $2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$, und, $SO_4Pb + PbS = 2Pb + 2SO_2$. Das so gewonnene Blei heisst »Werkblei«; ist es silberhaltig, dann wird es durch »Pattinsoniren« oder die »Treiarbeit« auf Silber verarbeitet; cf. pag. 113 Anm.

³⁾ Von den Legirungen des Bleis wurde das Schnellloth bereits pag. 215 erwähnt; das Hartblei oder Letternmetall enthält auf 4 bis 5 Theile Blei 1 Theil Antimon.

Schnittfläche zeigt das Blei hellen Glanz, an der Luft wird es jedoch matt durch oberflächliche Oxydation. In Berührung mit lufthaltigem Wasser bildet sich Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, das in Wasser wie das Bleioxyd, PbO , etwas löslich ist,¹⁾ und dieser Lösung alkalische Reaction ertheilt. Von Salzsäure oder Schwefelsäure wird das Blei kaum angegriffen,²⁾ Salpetersäure aber löst es leicht zu **salpetersaurem Blei**, $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, *Bleinitrat*: $3 \text{Pb} + 8 \text{NO}_3\text{H} = 3 (\text{NO}_3)_2\text{Pb} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$; dieses krystallisirt in regulären Octaëdern und ist in 8 Theilen Wasser löslich. Beim Glühen zerfällt Bleinitrat in Stickstoffdioxyd, NO_2 , Sauerstoff und **Bleioxyd**, PbO , Plumbum oxydatum, welches letztere auch durch Verbrennen von Blei, durch Glühen des Hydroxydes, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, oder Carbonates, CO_3Pb , erhalten wird. Wird hierbei ein Schmelzen des Oxyds vermieden, so resultirt Bleioxyd als gelbes, amorphes Pulver, Massicot, das bei Rothgluth schmilzt und zu einer schuppig-krystallinen Masse, Bleiglätte [Lithargyrum], erstarrt; die Bleiglätte hat, nach raschem Abkühlen, eine mehr gelbliche — Silberglätte, nach langsamem Abkühlen, eine mehr röthliche Farbe — Goldglätte. Aus seiner heiss gesättigten Lösung in Kalilauge scheidet sich das Bleioxyd beim Erkalten in rhombischen Prismen ab. Dem Bleioxyd, PbO , entsprechen die Bleisalze, PbX_2 ; cf. pag. 212f. Dieselben sind grossentheils in Wasser unlöslich; die in Wasser löslichen zeigen saure Reaction, zum Beweis, dass das Bleioxyd eine schwache Base ist, haben einen süsslichen,

¹⁾ Wenn aber das Wasser auch nur geringe Mengen von Kohlensäure oder Calciumcarbonat, Calciumsulfat enthält, so geht kein Blei in Lösung, indem sich dasselbe mit einer wasserunlöslichen Schicht von Bleicarbonat resp. -sulfat überzieht; bei Gegenwart von viel Kohlensäure ist jedoch Bleicarbonat etwas in Wasser löslich. Auf diese Verhältnisse muss in der Praxis, wenn es sich darum handelt, ob für eine Wasserleitung Bleiröhren verwendbar sind, Rücksicht genommen werden.

²⁾ Wenn Luft zutreten kann, löst sich Blei auch in organischen Säuren, wie Essigsäure, weshalb zu Gebrauchsgegenständen Blei nicht benützt werden darf.

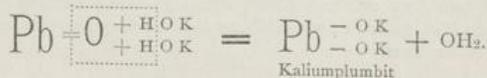
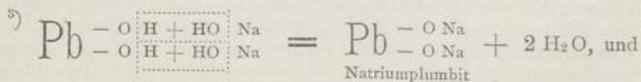
zusammenziehenden Geschmack (Bleizucker!) und wirken giftig.¹⁾

Alkalilaugen erzeugen in Bleisalzlösungen einen weissen Niederschlag von **Bleihydroxyd**, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ²⁾; dasselbe löst sich, gleich dem Bleioxyd, in Alkalilaugen, besonders beim Erwärmen, unter Bildung von *Alkaliplumbiten*,³⁾ $\text{Pb}(\text{OR})_2$; *charakteristisch für Blei*. Aus demselben Grunde sind auch die meisten unlöslichen Bleisalze, wie CO_3Pb , SO_4Pb , u. s. w. in Alkalien löslich. An der Luft absorbiert sowohl das Hydroxyd, wie das Oxyd Kohlensäure, CO_2 .

¹⁾ **Bleizucker**, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, essigsäures Blei, *Bleiacetat*, [Plumbum aceticum], ist das wichtigste Bleisalz der Technik. Es wird dargestellt durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure und krystallisirt in glänzenden, vierseitigen Prismen. Der Bleiessig, *basisches Bleiacetat*, [Liquor plumbi subaceticici], entsteht beim Kochen einer wässrigen Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte; das einfachste basische Acetat hat die Formel: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 = 2(\text{HO}-\text{Pb}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, d. i. also Bleiacetat, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2-\text{Pb}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, in welchem der eine »Essigsäurerest, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ « durch »Hydroxyl, OH « vertreten ist. Von demselben lassen sich andere basische Acetate, wie I. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{PbO}$ und II. $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$

$\cdot 2\text{PbO}$ etc., folgendermassen ableiten: I. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Pb}-\text{O}-\text{H} + \text{HO}-\text{Pb}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2-\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, und II. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2-\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} - \text{Pb}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2-\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Ein Gemisch von 1 Theil Bleiessig mit 49 Theilen Wasser ist das officinelle Bleiwasser, [Aqua plumbi, Aqua Goulardi]. — Vgl. auch bei Essigsäure, Organische Chemie.

²⁾ Analog dem Stannohydroxyd, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, scheidet auch das Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, leicht Wasser ab und geht dadurch über in das Hydrat, $\text{Pb}_2\text{O}_3\text{H}_2 = \text{HO}-\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}-\text{OH}$; cf. pag. 216, Anm. 3. — Ammoniak, NH_3 , fällt gleichfalls Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, (gemischt mit basischem Salz); Bleihydroxyd ist aber in überschüssigem Ammoniak unlöslich.



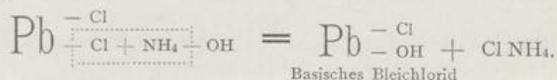
Salzsäure oder lösliche Chlormetalle fällen weisses **Chlorblei**, PbCl_2 , *Bleichlorid*, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, in heissem Wasser leichter lösliche rhombische Nadeln¹⁾; *Nachweis des Bleis*.

Jodkalium, JK, bewirkt einen gelben Niederschlag von **Jodblei**, PbJ_2 , *Bleijodid*, löslich in kochender Essigsäure; aus dieser Lösung krystallisirt es beim Erkalten in goldgelben Flimmerchen; *charakteristisch für Blei*.

Verdünte Schwefelsäure oder lösliche Sulfate geben mit Bleisalzlösungen einen weissen Niederschlag von **schwefelsaurem Blei**, SO_4Pb , *Bleisulfat*. Dieses ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, etwas löslich in concentrirter Schwefelsäure, wobei das saure Salz, $(\text{SO}_4\text{H})_2\text{Pb} \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsteht!²⁾ Ferner löst es sich in Alkalien, sowie in basisch weinsaurem und basisch essigsäurem Ammonium;³⁾ *Nachweis des Bleis*.

Mitchromsauren Alkalien, CrO_4K_2 resp. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, entsteht eine gelbe Fällung von **chromsaurem Blei**,

¹⁾ In Ammoniak ist das Chlorblei unlöslich, da sich basisches Chlorid, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, bildet: *Unterschied von Chlorsilber*; cf. pag. 160, Anm. 2:



²⁾ Wegen dieser Löslichkeit des Bleisulfats in concentrirter Schwefelsäure muss man bei der *Trennung des Bleis vom Wismuth* die mit Schwefelsäure bis zum Auftreten weisser Dämpfe (SO_3) eingedampfte salpetersaure Lösung etwas mit Wasser verdünnen, wodurch $(\text{SO}_4\text{H})_2\text{Pb}$ in SO_4Pb und Schwefelsäure zerfällt! Es darf jedoch nur so weit verdünnt werden, dass man die Flüssigkeit eben filtriren kann, weil sonst Gefahr vorhanden ist, dass sich dem Bleisulfat basisches Wismuthsulfat, $\text{SO}_4(\text{BiO})_2$, beimengt!

³⁾ In Alkalien löst sich Bleisulfat zu Plumbit: $\text{SO}_4\text{Pb} + 4\text{NaOH} = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{Pb}(\text{ONa})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Basisch weinsaures und basisch essigsäures Ammonium wird erhalten durch Vermischen gleicher Volumina Ammoniak und der Säuren; in diesen Flüssigkeiten löst sich Bleisulfat zu basisch weinsaurem resp. basisch essigsäurem Blei. Um in einer solchen Lösung das Blei mit Hülfe von Kaliumchromat, CrO_4K_2 , nachweisen zu können, muss man die Lösung vor dem Zusatz des Reagens mit Essigsäure neutralisiren!

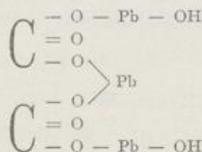
CrO_4Pb , *Bleichromat*, Chromgelb, das in Alkaliläugen löslich ist; ¹⁾ *charakteristisch für Blei*.

Ammoniumcarbonat liefert in der Kälte normales Bleicarbonat, CO_3Pb , wogegen Kalium- und Natriumcarbonat basisches Bleicarbonat von wechselnder Zusammensetzung niederschlagen. Das technische **Bleiweiss** [*Cerussa*], *Plumbum hydricarbonicum* ist ebenfalls ein basisches Carbonat; seine Zusammensetzung entspricht meist der Formel, $2\text{CO}_3\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ²⁾. Man gewinnt das Bleiweiss nach verschiedenen Methoden, welche gewöhnlich darauf hinauslaufen, dass basisch essigsäures Blei durch Kohlendioxyd zerlegt wird. ³⁾

Aus nicht zu stark sauren ⁴⁾ Bleisalzlösungen

¹⁾ Bleichromat löst sich in Alkalien zu Plumbit, neben Alkalichromat: $\text{CrO}_4\text{Pb} + 4\text{NaOH} = \text{Pb}(\text{ONa})_2 + \text{CrO}_4\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Wird es aber mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Alkali behandelt, so bildet sich Chromoth, *basisches Bleichromat*, $\text{CrO}_4\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ resp. $\text{CrO}_4\text{Pb} \cdot \text{PbO}$.

²⁾ Structurchemisch:



³⁾ Nach dem holländischen Verfahren werden zusammengerollte Bleiplatten in thönerne Töpfe gebracht, die etwas Essig enthalten, und die so beschickten Töpfe, in Mist vergraben, längere Zeit sich selbst überlassen. Durch Einwirkung von Luft und Essigsäure auf das Blei bildet sich nun basisches Bleiacetat, welches durch die in dem verwesenden Mist entstehende Kohlensäure in basisches Bleicarbonat verwandelt wird. — Französisches Verfahren. Es wird in die Lösung von Bleiessig Kohlendioxyd eingeleitet, wodurch Bleiweiss ausfällt und Bleizucker gelöst bleibt, z. B.: $3[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{PbO}] + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2[2\text{CO}_3\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$. Durch Auflösen von Bleiglätte in der Lösung des Bleizuckers erhält man wieder Bleiessig, der mit Kohlendioxyd behandelt wird u. s. w. — Englisches Verfahren. Man verreibt Bleiglätte mit einer Bleizuckerlösung und sättigt hierauf das entstandene Gemisch mit Kohlendioxyd.

⁴⁾ Eine Lösung soll bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff im Allgemeinen überhaupt nur 2 Procent freie

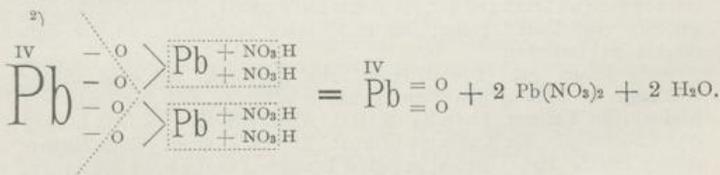
fällt Schwefelwasserstoff schwarzes **Bleisulfid**, PbS, unlöslich in verdünnten Säuren und Schwefelalkalien;¹⁾
Nachweis des Bleis.

Wird Bleioxyd längere Zeit auf 300 bis 400° erhitzt, so verwandelt es sich in ein scharlachrothes, krystallines Pulver, **Mennige** Pb₃O₄, [Minium]. Letztere ist aufzufassen als das *Bleioxydsalz der Orthobleisäure*,

PbO_4Pb_2 , denn beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure gehen zwei Mol. Bleioxyd in Lösung und es hinterbleibt **Bleidioxyd**, PbO₂, Bleisuperoxyd, als dunkelbraunes Pulver: $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{NO}_3\text{H} = \text{PbO}_2 + 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁾. Bleidioxyd wird auch erhalten beim Einleiten von Chlor in eine mit viel Natriumacetat versetzte Bleisalzlösung: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = \text{PbO}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{ClH}$. Dasselbe löst sich in kalter concentrirter Salzsäure zu einer rothgelben Flüssigkeit, die *Bleitetrachlorid*, PbCl₄,³⁾ enthält: $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl}$

Säure enthalten. Ist z. B. in einer Bleisalzlösung viel freie Salzsäure oder Salpetersäure vorhanden, so entstehen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff rothbraune Niederschläge von Bleisulfchlorid, PbCl₂ · 2PbS, resp. Bleisulfonitrat, Pb(NO₃)₂ · 2PbS, die nur äusserst schwierig durch längeres Einleiten in schwarzes Bleisulfid umgewandelt werden können.

¹⁾ Die Unlöslichkeit des Schwefelbleis, PbS, in Schwefelammon, (NH₄)₂S₅, unterscheidet dasselbe von den Sulfiden des Arsens, Antimons und Zinns, seine Löslichkeit in verdünnter, warmer Salpetersäure von dem Schwefelquecksilber.



³⁾ Da diese rothgelbe Lösung von Bleidioxyd in Salzsäure beim Erwärmen leicht Chlor abgibt, $\text{PbCl}_4 = \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$, wird das Bleidioxyd gewöhnlich Bleisuperoxyd genannt; cf. pag. 60 Anm. 1. Selbstverständlich entwickelt auch die Mennige beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor: $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 8\text{ClH} = \text{Cl}_2 + 3\text{PbCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Beide, das Bleisuperoxyd und die Mennige, werden in

= $\text{PbCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Stark erhitzt, zerfällt das Bleidioxyd ebenso wie die Mennige, in Bleioxyd und Sauerstoff. Bleidioxyd ist das Anhydrid der **Bleisäure**, PbO_3H_2 , welche bei der Elektrolyse von Bleisalzen am positiven Pol als blauschwarze, glänzende Substanz sich absetzt.¹⁾

Mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen geben alle Bleiverbindungen ein dehnbares Metallkorn, neben einem gelben Beschlag von Oxyd.

Zink fällt das Blei aus seinen Lösungen in glänzenden Krystallblättern (Bleibaum).

Alle Bleiverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme fahlblau; das Spectrum derselben zeigt charakteristische Linien im Grün; die letzteren drei Reactionen können ebenfalls zum *Nachweis des Bleis* benützt werden.

Die V. Gruppe umfasst die Elemente:

2. Stickstoff,
3. Phosphor,
4. Vanadin,
5. Arsen,
6. Niob,

der Analyse als Oxydationsmittel benützt. — Nach Fr edrich bildet das **Bleitetrachlorid**, PbCl_4 , durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Ammoniumsalz, $\text{PbCl}_6(\text{NH}_4)_2$, dargestellt, eine klare, gelbe, das Licht stark brechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

¹⁾ Ferner geht Bleidioxyd beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge in Lösung und beim Erkalten scheiden sich Krystalle von **bleisauem Kalium**, $\text{PbO}_3\text{K}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, *Kaliumplumbat* ab. Die Lösung dieses Salzes gibt mit Kaliumplumbit, $\text{Pb}(\text{OK})_2$, einen gelben Niederschlag, $\text{Pb}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der bei gelindem Erwärmen in die rothe Mennige, Pb_3O_4 , sich verwandelt, welches Verhalten die angegebene Constitu-

tion der Mennige, PbO_4Pb_2 , durchaus bestätigt. — Alle diese Verbindungen beweisen zur Genüge die Vierwerthigkeit des Bleis; eine weitere Stütze für dieselbe ist das *Bleitetraäthyl*, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, cf. »Organische Chemie«.