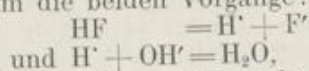


Wasserstoff und Sauerstoff. Die Erscheinung, daß die Wärmeentwicklung von der Art der Säure und Base unabhängig ist, gilt aber nur für starke Säuren und Basen und nur für verdünnte Lösungen, in denen eine vollständige Dissoziation anzunehmen ist. Schwache Säuren und Basen sind nur wenig dissoziiert, bei ihrer Neutralisation handelt es sich also nicht nur um die Neutralisation zwischen Wasserstoffjonen und Hydroxyljonen. Neutralisiert man z. B. Flußsäure, die zu den schwachen Säuren gehört, mit Kalilauge, so tritt zunächst die geringe Menge der Wasserstoffjonen mit den Hydroxyljonen der Kalilauge zu Wasser zusammen, dann findet infolge der Störung des Gleichgewichts zwischen dem dissoziierten und dem nicht dissoziierten Anteil der Flußsäure von neuem Dissoziation statt (S. 152), bis schließlich der gesamte Säurewasserstoff in Wasser umgewandelt ist. Es handelt sich also hier um die beiden Vorgänge:



und demnach muß die Wärmetönung eine andere sein als bei starken Säuren, bei deren Neutralisation nur die letzte Reaktion stattfindet.

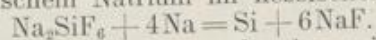
Für die Technik ist die Kenntnis der Verbrennungswärme der Heizstoffe von großer Bedeutung. Man berechnet sie in der Regel nicht auf Grammolekeln, sondern auf Kilogramm. So erzeugt je 1 kg Kohle bei der Verbrennung etwa 8000, Wasserstoff 34000, Petroleum 10000, Leuchtgas (etwa 2 cbm) 12000 Kalorien.

Silicium, Si.

Atomgewicht 28,3.

Das Silicium ist nächst dem Sauerstoff das am häufigsten vorkommende Element. Es findet sich in der Natur nicht in freiem Zustande, aber in großen Mengen an Sauerstoff gebunden in der Kieselsäure, deren Salze, die Silikate, Bestandteile der meisten Mineralien bilden. Dem Silicium, dessen Name von Silex, der Kieselstein, abgeleitet ist, kommt daher ein großer Anteil an der Zusammensetzung der festen Erdrinde zu. Es tritt in seinen Verbindungen, wie der Kohlenstoff, vierwertig auf und bildet mit Sauerstoff die Verbindung SiO_2 , Siliciumdioxid oder Kieselsäureanhydrid. Auch im Pflanzen- und Tierreich kommt es in Gestalt seiner Sauerstoffverbindung vor, besonders reichlich in den Kieselpanzern der Diatomeen und in manchen Equisetaceen.

Das elementare Silicium kennt man in zwei Modifikationen, einer amorphen und einer kristallisierten. Seine Verbindung mit Sauerstoff ist außerordentlich beständig, so daß es nicht gelingt, es durch Reduktion mit glühender Kohle daraus abzuscheiden, wohl aber läßt sich das Siliciumdioxid durch Erhitzen mit Magnesium reduzieren: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$. Ein anderer Weg zur Darstellung des amorphen Siliciums beruht darauf, daß man Natriumsiliciumfluorid, Na_2SiF_6 , mit metallischem Natrium im hessischen Tiegel glüht:



Das amorphe Silicium ist ein braunes, glanzloses, in lockerem Zustande leicht entzündliches Pulver, die Fähigkeit, zu verbrennen, verliert es aber, wenn es dichter wird, z. B. durch Glühen im bedeckten Tiegel. Die kristallisierte Modifikation erhält man, wenn man ein Gemisch von

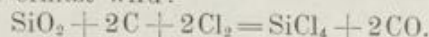
Natriumsiliciumfluorid, Magnesium und Zink im hessischen Tiegel schmilzt. Das Silicium wird hierbei vom Zink aufgenommen und hinterbleibt beim Auflösen des Zinkregulus in Salzsäure in undurchsichtigen, metallglänzenden, regulären Kristallen, die durch außerordentliche Härte ausgezeichnet sind. Das kristallisierte Silicium ist auch bei Weißglut im Sauerstoffstrome nicht entzündlich, Säuren, mit Ausnahme der Flußsäure, greifen es nicht an, wohl aber konzentrierte Laugen, im Chlorstrome erhitzt, verbrennt es zu Siliciumtetrachlorid, SiCl_4 .

Siliciumwasserstoff, SiH_4 . Eine direkte Vereinigung von Silicium mit Wasserstoff findet nicht statt, Siliciumwasserstoff entsteht aber bei der Einwirkung von Salzsäure auf Siliciummagnesium, SiMg_2 , das man beim Erhitzen von feingepulvertem Quarzsand mit Magnesiumpulver erhält: $\text{SiO}_2 + 4\text{Mg} = \text{SiMg}_2 + 2\text{MgO}$. Trägt man das Reaktionsgemisch in Salzsäure ein, so entwickelt sich Siliciumwasserstoff: $\text{SiMg}_2 + 4\text{HCl} = \text{SiH}_4 + 2\text{MgCl}_2$. Es ist ein farbloses Gas, das sich unter einem Druck von 50 Atmosphären bei -110° verflüssigt und sich an der Luft entzündet. In ganz reinem Zustande ist es bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck nicht selbst entzündlich, es genügt aber eine geringe Erhöhung der Temperatur oder Verminderung des Drucks, um die Selbstentzündlichkeit hervorzurufen. Oberhalb 400° zerfällt der Siliciumwasserstoff, wird er durch ein glühendes Rohr geleitet, so scheidet sich ein Spiegel von amorphem Silicium ab. In Wasser ist das Gas nicht löslich.

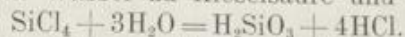
Verbindungen des Siliciums mit den Halogenen.

Das Silicium verbindet sich mit Chlor in zwei Verhältnissen, entsprechend den Formeln SiCl_4 , Siliciumtetrachlorid, und Si_2Cl_6 , Siliciumhexachlorid.

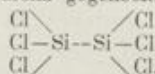
Siliciumtetrachlorid, SiCl_4 , entsteht beim Überleiten eines starken Chlorstroms über ein Gemisch von Sand und Kohle, das in einem Rohr zum Glühen erhitzt wird:



Es ist eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,5 und dem Siedepunkt 58° , besitzt einen erstickenden Geruch und raucht an der Luft, da es sich mit Wasser zu Kieselsäure und Salzsäure umsetzt:



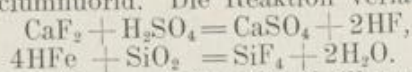
Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6 , entsteht beim Überleiten des Dampfs von Siliciumtetrachlorid über stark erhitztes Silicium: $\text{Si} + 3\text{SiCl}_4 = 2\text{Si}_2\text{Cl}_6$. Auch diese Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,58, die bei -14° erstarrt und bei $146-148^\circ$ siedet. Dem Verhältnis zwischen Silicium und Chlor würde auch die Formel SiCl_3 entsprechen, aber die Dampfdichte der Verbindung zeigt, daß ihr die doppelte Molekulargröße zukommt. Die Formel Si_2Cl_6 steht mit der Vierwertigkeit des Siliciums im Einklang, wenn man annimmt, daß sich die beiden Siliciumatome durch je eine Valenz gegenseitig binden:



Siliciumchloroform, SiHCl_3 . Eine Verbindung des Siliciums mit Chlor und Wasserstoff entsteht beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über erhitztes Silicium: $\text{Si} + 3\text{HCl} = \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$. Die Verbindung führt den Namen Siliciumchloroform wegen ihrer Analogie mit dem Chloroform, CHCl_3 . Sie ist eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch, die sehr leicht entzündlich ist und bei $35-39^\circ$ siedet.

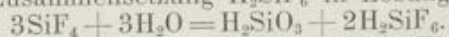
Entsprechende Verbindungen, wie mit Chlor, bildet das Silicium auch mit Brom und Jod.

Siliciumfluorid, SiF_4 . Die Verbindung des Siliciums mit Fluor entsteht als ein farbloses Gas bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Siliciumdioxid. Zu seiner Gewinnung füllt man einen Kolben zum dritten Teil mit einem Gemenge von gepulvertem Flußspat (CaF_2) und reinem Sand, das mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt wird. Bei gelindem Erwärmen erfolgt die Entwicklung von Siliciumfluorid. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen:



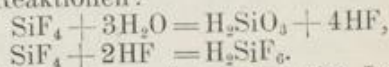
Das entweichende Gas muß über Quecksilber aufgefangen werden, da es sich mit Wasser sofort unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure zersetzt. Das Siliciumfluorid ist ein stechend riechendes Gas von saurem Geschmack, das infolge seiner Umsetzung mit Wasser an feuchter Luft starke Nebel bildet. Bei -105° und 9 Atmosphären Druck verflüssigt es sich. (Die Bildung des Siliciumfluorids bei der Einwirkung der Flußsäure auf Glas ist bei Fluorwasserstoff erwähnt worden S. 105.)

Kieselfluorwasserstoff, H_2SiF_6 . Leitet man das, wie eben beschrieben, entwickelte Siliciumfluorid in Wasser, so fällt ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag von Kieselsäure, H_2SiO_3 , während eine Säure der Zusammensetzung H_2SiF_6 in Lösung geht:



Um ein Verstopfen des Zuleitungsrohrs durch Kieselsäure zu verhüten, bringt man auf den Boden des mit Wasser gefüllten Zylinders,

in den das Gas eingeleitet wird, eine etwa 1 cm hohe Quecksilberschicht, in die das Gasleitungsrohr hineinragt (Abb. 48). Die durch die ausgeschiedene Kieselsäure gallertartig gewordene Flüssigkeit wird auf einem Koliertuch abgepreßt und nochmals Siliciumfluorid eingeleitet. Man gewinnt so eine konzentrierte Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure. Diese Verbindung ist als eine Vereinigung einer Molekel Siliciumfluorid mit 2 Molekeln Fluorwasserstoff zu betrachten, ihre Entstehung erklärt sich durch die beiden Reaktionen:



Ihre konzentrierte wässrige Lösung ist eine saure, wie Salzsäure riechende, die Haut reizende Flüssigkeit. Sie läßt sich durch Eindampfen in einer Platinschale konzentrieren, zerfällt aber

schließlich in Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff und verdampft daher ohne Rückstand. Man kann sie in Glasgefäßen aufbewahren, doch

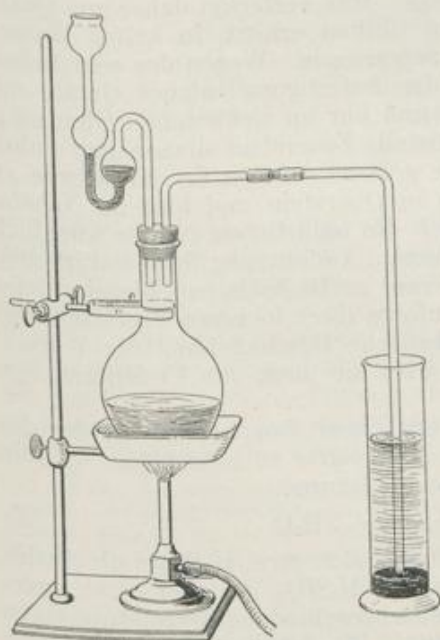


Abb. 48. Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure.

entzieht sie diesen allmählich etwas Alkali. Die meisten Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure sind in Wasser leicht löslich, nur das Kalium- und das Bariumsalz sind schwer löslich, man benutzt sie daher zur Erkennung dieser Metalle.

Siliciumdioxyd und Kieselsäure.

Die wichtigste Verbindung des Siliciums ist das **Siliciumdioxyd**, SiO_2 , auch **Kieselsäureanhydrid** oder **Kieselerde** genannt. Sie ist das verbreitetste aller Mineralien und kommt sowohl kristallisiert, wie amorph in der Natur vor. Kristallisiertes Siliciumdioxyd ist der Quarz, dessen reinste Form der Bergkristall darstellt, der im hexagonalen System kristallisiert und in farblosen, sechsseitigen Säulen mit sechsseitigen Pyramiden vorkommt. Gefärbte Arten des Quarzes sind der Amethyst, der durch Manganoxyd oder Eisenverbindungen violett gefärbt ist, ferner Rauchtopas, Jaspis, Chalcedon, Chrysopras, Achat, Feuerstein. Der gemeine Quarz ist weißtrübe und bildet wenig ausgebildete Kristalle. In großen Mengen bildet das Siliciumdioxyd Sandstein, Kiesel und Sand. Ein amorphes, wasserhaltiges Siliciumdioxyd stellt der Opal dar, der manchmal in weißen Massen, häufig aber auch gefärbt auftritt. Amorphes Siliciumdioxyd ist ferner der Kieselgur, der namentlich in der Lüneburger Heide in großen Mengen vorkommt und aus Diatomeenpanzern besteht. Die Kieselerde findet mannigfache technische Verwendung. Da sich Quarz beim Erwärmen sehr wenig ausdehnt, so ist er gegen Temperaturunterschiede viel weniger empfindlich als das gewöhnliche Glas. Man verfertigt daher aus Quarz chemische Gerätschaften, die, zum Glühen erhitzt, in kaltes Wasser getaucht werden können, ohne zu zerspringen. Wegen des sehr hohen Schmelzpunktes des Quarzes ist die Anfertigung solcher Geräte mit großen Schwierigkeiten verbunden und nur im elektrischen Ofen möglich. Quarz, weißer Sand, Bergkristall, Feuerstein dienen zur Fabrication von Porzellan und Glas, die gefärbten Arten der Kieselerde zu Schmucksteinen, die hauptsächlich in Oberstein und Idar im Nahetal geschliffen werden. Man kann auch die natürlichen Achate künstlich färben und, z. B. durch starkes Erhitzen, Änderungen ihrer natürlichen Farben hervorrufen. Achat dient ferner zu Reibschalen, Kieselschiefer zu Probiersteinen, Infusorienerde infolge ihrer lockeren Beschaffenheit zum Filtrieren, und da ihre physikalische Beschaffenheit die Wärmeausstrahlung gänzlich hindert, so wird sie auch zur Umhüllung von Dampfzöhen benutzt.

Nur bei der höchsten, bisher erreichten Temperatur, bei der des elektrischen Ofens, gelingt es, die Kieselerde zu schmelzen. Säuren lösen sie nicht, mit Ausnahme der Flußsäure:

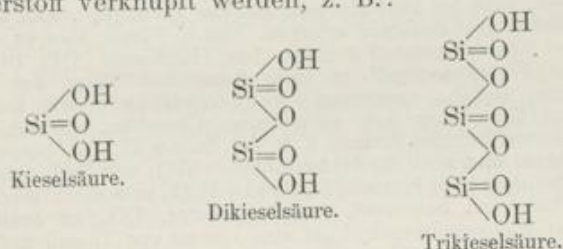


Von dem Säureanhydrid SiO_2 leiten sich zwei Hydrate ab, Orthokieselsäure, H_4SiO_4 , und Metakieselsäure, H_2SiO_3 , die aber nicht genau bekannt sind, da die aus ihren Salzen abgeschiedene Kieselsäure einen sehr wechselnden Wassergehalt besitzt. Die Alkalisalze dieser Säuren sind in Wasser löslich, ihre konzentrierte Lösung bildet das Wasserglas (s. dort), alle andern Silikate sind unlöslich. Aus der konzentrierten Lösung eines kieselsauren Alkalis fällt auf Zusatz einer Säure ein gallertartiges, voluminöses Kieselsäurehydrat, verdünnte Lösungen

bleiben hingegen auf Zusatz von Säuren zunächst klar und erst nach einiger Zeit findet Abscheidung von Kieselsäure statt. Diese Fähigkeit des Wassers, Kieselsäure in Lösung zu halten, erklärt ihre Rolle in der Natur. Fast jedes Quellwasser enthält Spuren von Kieselsäure, die daher rühren, daß in der Erdrinde Silikate durch Wasser und Kohlensäure zerlegt werden. Durch das Wasser werden sie den Pflanzen zugänglich gemacht, und auch die kieseligen Versteinerungen sind durch den Einfluß kieselreicher Wassers auf organische Substanzen entstanden. Man kann eine reine wässrige Lösung der Kieselsäure gewinnen, wenn man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines Alkalisilikats der Dialyse unterwirft (vgl. Abb. 23 auf S. 74). Das durch Zersetzung des Silikats entstandene Kalium- oder Natriumchlorid wandert durch die Membran in das in dem andern Gefäß befindliche reine Wasser, aber die Kieselsäure als kolloide Substanz besitzt nicht die Fähigkeit zur Dialyse und bleibt zurück (S. 213).

Da das Kieselsäureanhydrid durch große Feuerbeständigkeit ausgezeichnet ist, so besitzt es, wie Phosphorsäure und Borsäure, die Fähigkeit, auch die stärksten flüchtigen Säuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure, beim Glühen aus ihren Verbindungen auszutreiben.

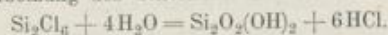
Die große Mannigfaltigkeit der in der Natur vorkommenden Silikate rührt daher, daß mehrere Molekeln Kieselsäure unter Austritt von Wasser zusammenzutreten vermögen, wobei die Siliciumatome durch Sauerstoff verknüpft werden, z. B.:



Diese Polykieselsäuren selbst sind nicht bekannt, von ihnen leiten sich aber die meisten natürlichen Silikate ab, wie die Feldspate, Glimmer, Granat usw. Olivin, Meerschaum und Speckstein sind Magnesiumsilikate.

Zur Erkennung eines Silikats bringt man eine kleine Menge davon in die am Platindraht befindliche Phosphorsalzperle und erhitzt sie vor dem Lötrohr. Enthält die Substanz Kieselsäure, so löst sie sich nicht klar in der Phosphorsalzperle auf, sondern das Siliciumdioxid schwimmt als „Kieselskelett“ in der geschmolzenen Perle umher.

Außer den verschiedenen Hydraten des Siliciumdioxids kennt man noch eine andere Verbindung des Siliciums mit Sauerstoff und Wasserstoff, die Silicooxalsäure, $\text{Si}_2\text{O}_4\text{H}_2$, in der zwei Siliciumatome in direkter Bindung anzunehmen sind. Sie entsteht bei der Zersetzung des Siliciumhexachlorids durch Wasser:



Amorphes Silicium verbrennt im Schwefeldampf zu Siliciumsulfid, SiS_2 , einer festen Verbindung, die durch Wasser in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure zerlegt wird.

Siliciumkarbid. Die beiden vierwertigen Elemente Kohlenstoff und Silicium bilden zusammen die Verbindung SiC , Siliciumkarbid oder Carborundum, die durch Reduktion von Siliciumdioxid durch

Kohle entsteht: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$. Man gewinnt es im großen durch Erhitzen eines Gemisches von gepulvertem Koks und Sand im elektrischen Ofen, einem aus feuerfesten Backsteinen erbauten Troge, an dessen Schmalseiten die Elektroden hineinragen. Das Carborundum dient wegen seiner außerordentlichen Härte, die der des Diamanten nahe steht, als Schleifmaterial.

Titan und Zirkonium.

Diese beiden Elemente gehören durch ihre Vierwertigkeit der Gruppe des Kohlenstoffs und Siliciums an, ihre Verbindungen zeigen namentlich mit denen des Siliciums eine große Ähnlichkeit.

Titan (A.-G. 48,1) findet sich in großer Verbreitung, aber nur in sehr geringen Mengen, in den Silikaten. Das Titandioxyd, TiO_2 , kommt in verschiedenen Kristallformen als Rutil, Anatas und Brookit vor, ist also polymorph. Ein weiteres Vorkommen des Titans ist das im Titaneisen, FeTiO_3 . In elementarem Zustande gewinnt man es durch Reduktion des Kaliumtitanfluorids, K_2TiF_6 , durch Natrium als graues, metallisches Pulver, das entzündet mit großem Glanz zu Titanoxyd verbrennt. Mit Wasserstoff vereinigt es sich nicht, hingegen verbindet es sich bei hoher Temperatur mit Stickstoff zu Titanstickstoff, TiN_2 . Das Titandioxyd, ein weißes, in der Hitze gelbes Pulver, ist gleich dem Siliciumdioxyd das Anhydrid einer Säure. Ein Hydrat dieses Oxyds, die Titansäure, der wahrscheinlich die Zusammensetzung H_4TiO_4 zukommt, fällt aus der schwefelsauren Lösung des Dioxyds durch Ammoniak, beim Kochen verliert es Wasser und geht in Metatitansäure, H_2TiO_3 , über. Beim Zusammenschmelzen von Titandioxyd mit Alkalien entstehen die Salze der Titansäure, die Titanate, z. B. K_2TiO_3 . Das Titan-tetrachlorid, TiCl_4 , eine bei 136° siedende farblose Flüssigkeit, wird durch Erhitzen des Dioxyds mit Kohle im Chlorstrom erhalten. Durch Wasser wird es unter Bildung von Titansäure und Chlorwasserstoff zersetzt. Das Titanfluorid, TiF_4 , tritt analog dem Siliciumfluorid mit Fluorwasserstoff zu einer komplexen Säure, der Titanfluorwasserstoffsäure, H_2TiF_6 , zusammen. Im Vergleich mit dem Kohlenstoff und Silicium besitzt das Titan einen mehr metallischen Charakter, was aus der Existenz von Salzen mit sauerstoffhaltigen Säuren, z. B. des Sulfats $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, hervorgeht. Außer dem Tetrachlorid kennt man noch die beiden Chloride TiCl_2 und TiCl_3 , deren Molekulargröße vermutlich den doppelten Formeln Ti_2Cl_4 und Ti_2Cl_6 entspricht. Auch eine zweite Verbindung des Titans mit Sauerstoff, ein Titantrioxyd, TiO_3 , ist bekannt, das bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung von Titandioxyd in Schwefelsäure entsteht. Das Trioxyd bildet sich unter so intensiver Gelbfärbung, daß die Reaktion sowohl zur Erkennung des Titans, als zu der des Wasserstoffperoxyds dienen kann.

Zirkonium (A.-G. 90,6) findet sich hauptsächlich in dem seltenen Mineral Zirkon, ZrSiO_4 . Es besitzt große Ähnlichkeit mit dem Titan, aber einen stärker basischen Charakter. Aus den Lösungen seiner Salze fällen Alkalien das Hydroxyd, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, das beim Glühen in Zirkondioxyd, ZrO_2 , übergeht. Das Dioxyd liefert beim Auflösen in Schwefelsäure das Zirkonsulfat, ZrSO_4 , beim Glühen mit Kohle im Chlorstrom Zirkonchlorid, ZrCl_4 , und beim Schmelzen mit Ätzkali Kaliumzirkonat, K_2ZrO_3 . Das Zirkondioxyd strahlt beim Erhitzen ein sehr starkes Licht aus und dient daher zur Erzeugung des Zirkonlichts an Stelle des DRUMMOND'schen Kalklichts, auch die Glühstifte der Nernstlampen bestehen hauptsächlich aus Zirkonerde.

Germanium.

Atomgewicht 72,5.

Die Entdeckung des Germaniums war eine glänzende Bestätigung der durch das periodische System der Elemente veranschaulichten Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten (vgl. Period. System). MENDELEJEFF hatte auf Grund des periodischen Systems die Existenz eines noch unbekanntes Elements mit dem ungefähren Atomgewicht und den Eigenschaften des Germaniums vorausgesagt, das er Ekasilicium nannte (eikön, Bild, vom Stamme ek — ähnlich). 1886 fand CLEMENS WINKLER bei der Analyse des bei Freiberg gefundenen silberhaltigen Minerals Argyrodit, einen Verlust von 6—7%. Dieser Umstand führte ihn

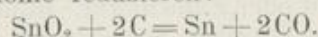
zur Entdeckung eines neuen Elements, das er Germanium nannte. Außer im Argyrodit, Ag_6GeS_5 , findet sich das Germanium noch in sehr geringer Menge in wenigen andern Mineralien. In elementarem Zustande wird es aus seinem Dioxyd, GeO_2 , durch Erhitzen mit Holzkohle als ein graues Pulver vom spezifischem Gewicht 5,4 abgeschieden, das bei 900° schmilzt. In seinen Verbindungen tritt es zwei- und vierwertig auf, es bildet demnach ein Monoxyd, GeO , und ein Dioxyd, GeO_2 , denen die Hydrate Ge(OH)_2 und Ge(OH)_4 entsprechen. Das Dioxyd, das in Wasser leicht löslich ist, entsteht beim Verbrennen des Germaniums in reinem Sauerstoff. Auch die beiden Sulfide GeS , Germaniummonosulfid, und GeS_2 , Germaniumdisulfid, sind bekannt, von denen das letzte durch Fällung einer sauren Lösung des Dioxyds durch Schwefelwasserstoff als voluminöser, weißer Niederschlag erhalten wird, der sich in Wasser und noch leichter in Schwefelalkalien löst. Das Monosulfid ist grauschwarz und entsteht durch Reduktion des Disulfids im Wasserstoffstrom. Mit Chlor bildet das Germanium die beiden Verbindungen GeCl_2 und GeCl_4 , beim Überleiten von Chlorwasserstoff über das erhitzte Metall entsteht Germaniumchloroform, GeHCl_3 , eine bei 23° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Das Kaliumgermaniumfluorid, K_2GeF_6 , ist dem Kieselfluorwasserstoff isomorph.

Zinn, Sn.

Atomgewicht 119.

Das Zinn, Stannum, schließt sich durch seine Vierwertigkeit dem Kohlenstoff und Silicium an, doch bildet es auch eine Reihe von Verbindungen, in denen es zweiwertig ist. Es bildet zwar eine der Kohlensäure und Kieselsäure entsprechende Verbindung, doch besitzt es einen ziemlich stark ausgeprägten metallischen Charakter, so daß es auch basenbildend auftritt.

Das Zinn gehört zu den am längsten bekannten Elementen, schon im Altertume wurde es von den Phöniziern aus Großbritannien nach den Mittelmeerländern gebracht. Sein hauptsächlichstes Vorkommen ist das im Zinnstein, SnO_2 , dessen Hauptfundorte sich in Cornwall und auf der Sundainsel Banca befinden. Der Zinnstein läßt sich leicht durch Erhitzen mit Kohle reduzieren:



Das so abgeschiedene Element hat durchaus metallische Eigenschaften. Es ist von weißer, silberähnlicher Farbe, hat starken Glanz, schmilzt bei 232° und kristallisiert beim Erkalten. Destillierbar ist es erst bei Weißglühhitze. Das Zinn kommt in Form von Stangen in den Handel, die beim Biegen ein knisterndes Geräusch, das Zinngeschrei, von sich geben, das von dem kristallinen Gefüge des Zinns herrührt. Das Metall ist weich und dehnbar, es läßt sich zu dünnen Blättern, Zinnfolie oder Stanniol und unechtem Blattsilber, auswalzen und verliert dabei die kristallinen Eigenschaften. Sehr bemerkenswert ist sein Verhalten bei Temperaturänderungen. Beim Erhitzen bis auf 100° nimmt seine Dehnbarkeit zu, dann wieder ab, und bei 200° ist es so spröde, daß man es zu Pulver zerstoßen kann. Eine noch stärkere Veränderung erleidet es durch starke Abkühlung. Wird es lange Zeit der Winterkälte ausgesetzt, so zerfällt es allmählich zu einem grauen, glanzlosen Pulver, das sich beim Erwärmen über $+20^\circ$ wieder in das gewöhnliche, weiße Zinn umwandelt. Es handelt sich hier um zwei allotrope Modifikationen, von denen die eine oberhalb, die andere unterhalb $+20^\circ$, beständig ist. Diese Erscheinung ist für die technische Verwendung des Zinns von großer Bedeutung, denn da bei uns die Temperatur meistens tiefer liegt als $+20^\circ$, so befinden