

Spezieller Teil der anorganischen Chemie.

Die Aristotelischen Elemente der Alten, das Wasser, die Luft, die Erde sind längst als Verbindungen und Elementargemenge erkannt, das Feuer als eine Erscheinungsform chemischen Energieumsatzes. Die wesentlichsten Elementarbestandteile des flüssigen und gasförmigen Anteils unseres Planeten, des Wassers und der Atmosphäre, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff sollen zuerst, darauf die der Erdkruste abgehandelt werden, und zwar diese nach ihrer Zusammengehörigkeit zu Gruppen des periodischen Systems.

Sauerstoff. Er ist das wichtigste Element durch seine Häufigkeit und durch seine wichtigen Funktionen im Haushalte der Natur. Etwa 21 Volumenprozent, bzw. 23 Gewichtsprozent der trocknen Atmosphäre sind Sauerstoff, 89% des Wassers, 47% der Erdkruste bestehen aus ihm. Er bewirkt die Oxydation aller Stoffe, wie man die Anlagerung von Sauerstoff, oder unter Wasserbildung die Entziehung von Wasserstoff bezeichnet. Nur Gold, Fluor und die Edelgase lassen sich nicht oxydieren. Eine Oxydation unter Wärme- und Lichtentwicklung ist auch der Verbrennungsprozeß der Brennstoffe an der Luft, der weitaus den größten Teil der industriellen Energie und des künstlichen Lichts liefert, und nur durch Atmung ist Oxydation und damit Leben der Tiere möglich. Die Herztätigkeit verlangt Energie, welche ihm die langsame Verbrennung der Nahrungsmittel im tierischen Organismus bietet, die durch den Luftsauerstoff bewirkt wird oder richtiger durch die lockere Verbindung, welche er primär mit dem Hämoglobin des Blutes bildet, das Oxyhämoglobin, und durch gewisse Blutfermente, die Oxydasen, die, wie bei der Katalyse, schneller als der Sauerstoff direkt die Oxydation bewirken. Dabei verwandeln sich etwa 5% der eingeatmeten Luft — stündlich 0,5 cbm beim erwachsenen Menschen — in Kohlensäure, die ausgeatmet wird. Umgekehrt brauchen die grünen Pflanzen zu ihrem Aufbau neben Wasser die Kohlensäure als wichtigstes Nahrungsmittel brauchen, indem sie mit Hilfe des Chlorophylls dem Kohlendioxyd den Sauerstoff entziehen, d. h. es reduzieren, wodurch gleichzeitig der Kohlenstoff mit Wasser zu Zellstoff, Stärke, Zucker u. a. von der Pflanze synthetisiert wird (vgl. Abschnitt VII).

In dicken Schichten erscheint der sonst farblose Sauerstoff blau, und man hat früher die blaue Farbe des Himmels darauf zurückgeführt, während man jetzt weiß, daß diese Bläue lediglich eine Reflexion und Farbenstreuung von den gasförmigen, festen und flüssigen Teilchen der Luft ist. Seine Löslichkeit in Wasser, bei 15° 3,4 Volumen in 100 Vol. Wasser, gestattet auch dort Atmung der Wassertiere.

Die Verflüssigung des Sauerstoffs, wie auch des Stickstoffs und damit der Luft, und allgemein aller Gase gelingt nach dem Prinzip (C. Linde 1896) der wechselweisen starken Kompression unter gleichzeitiger Kühlung

nach dem Gegenstromprinzip und Entspannung der komprimierten und abgekühlten Gase durch ein Ventil unter Minderdruck, also ohne Arbeitsleistung gegen die Atmosphäre, bis ihre Temperatur allmählich unter die kritische Temperatur sinkt. Oberhalb dieser für jedes Gas charakteristischen Temperatur, für Sauerstoff -119° , findet Verflüssigung auch unter Druck nicht mehr statt. Der zur Verflüssigung bei der kritischen Temperatur nötige Druck heißt der kritische Druck. Er beträgt für Sauerstoff 50 atm., und der zur Verflüssigung nötige Druck sinkt mit der Temperatur. Durch Verdampfung eines Teils der aus dem Verdichtungsapparat ausströmenden Flüssigkeit sinkt die Temperatur der zurückbleibenden so tief, daß sie jetzt schon unter Atmosphärendruck als Flüssigkeit auszufließen vermag und beständig wird.

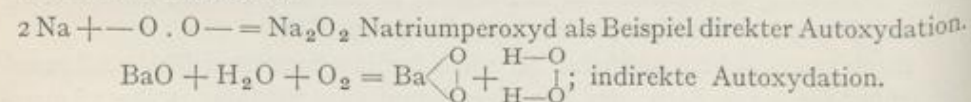
Bei konstant bleibendem Drucke, also z. B. dem atmosphärischen, muß der Siedepunkt eines flüssigen Gemisches stets steigen, so daß aus flüssiger Luft zuerst Stickstoff mit dem niedrigeren Siedepunkt $-195,5^{\circ}$, sodann erst Sauerstoff von der höheren Siedetemperatur bei $-182,5^{\circ}$ entweicht. Man gewinnt dadurch technisch die beiden Gase aus der Luft getrennt: fraktionierte Destillation.

In den Handel kommen die Gase unter 150 Atm. Druck in Stahlzylindern komprimiert, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, oder auch als Flüssigkeiten, falls ihre kritische Temperatur höher als die Tagetemperatur ist, wie Kohlen säure, Schwefligsäure, Ammoniak.

Eine andere technische Darstellung des Sauerstoffs ist die durch Elektrolyse von Wasser, das zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit Schwefelsäure oder besser Natronlauge versetzt ist, wobei sich an den Nickelelektroden kathodisch Wasserstoff, anodisch Sauerstoff abscheidet. Eine dritte früher technisch gebrauchte Darstellung aus Baryumoxyd beruht darauf, daß bei Gegenwart einer Spur Wasser, die als Katalysator wirkt, aus der Luft Sauerstoff bei 550° unter Druck aufgenommen und bei höherer Temperatur im Vakuum von dem entstandenen Baryumperoxyd, BaO_2 , wieder abgegeben wird.

Autoxydation.

Solche direkte Aufnahme von Sauerstoff durch oxydierbare Stoffe bezeichnet man als Autoxydation, die dabei entstehenden Oxyde als Moloxyde oder Peroxyde, weil erfahrungsgemäß primär stets 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen wird (Engler):



Das dabei direkt oder indirekt entstehende Moloxyd, wie Natriumperoxyd und Baryumperoxyd, gibt leicht 1 Sauerstoffatom, also die Hälfte des aufgenommenen Moleküls an oxydierbare Substanzen, sogen. Akzeptoren ab, während ein Oxyd, hier Baryumoxyd bzw. Natriumoxyd zurückbleibt. Dadurch wird eine größere Oxydationsgeschwindigkeit des Sauerstoffs erzielt, als sie die vorangehende völlige Spaltung eines Sauerstoffmoleküls gestattet, so daß solche Moloxyde schneller zu oxydieren vermögen. So dient das Natriumperoxyd als Bleichmittel.

Man bezeichnet diese Wirkung als Sauerstoffaktivierung. Auf Bildung solcher Moloxyde, deren Herstellung mehrfach gelungen ist, ist die bakterizide, luftreinigende Wirkung ätherischer Öle zurückzuführen, des Terpentinöls und Harzes der Nadelwälder, irrtümlich oft durch Bildung von Ozon gedeutet. Zuweilen ist es in der indirekten Autoxydation neben dem Autoxydator noch eine dritte Substanz, Induktor genannt, die wie ein Katalysator in oft sehr geringen Mengen, also ohne in konstantem oder gar stöchiometrischem Verhältnis zu den beliebigen Mengen des reagierenden Akzeptors zu stehen, die Reaktion beeinflusst. Sie bildet ein Moloxyd, welches den Sauerstoff zu schnellerer Wirkung auf den Akzeptor vollständig abzuspalten vermag. Solche Induktoren sind die Ferroverbindungen, deren Notwendigkeit im Blut vielleicht dadurch bedingt wird. Manche Induktoren vermögen den Moloxydsauerstoff auch nur zur Hälfte abzugeben und ein einfaches unveränderliches Oxyd mit dem anderen Sauerstoffatom zu bilden, womit dann ihre Wirksamkeit, anders als bei Katalysatoren, zu Ende ist.

Die Oxyde werden nach der Anzahl Sauerstoffatome als Mono-, Di-, Trioxyd bezeichnet. Der Name Peroxyd, auch Superoxyd, kommt nur dem Oxyd mit einer Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen zu. Als Suboxyd, wie allgemein als Subverbindung, Subchlorid usw. bezeichnet man Verbindungen mit ungewöhnlich niedriger Valenz des Metallatoms für andere Elemente, z. B. Calciumsubjodid, Ca J .

Die chemischen Eigenschaften des Sauerstoffs sind die der Luft, nur verstärkt entsprechend der fünfmal größeren Konzentration, und weil bei der Wärmeentwicklung einer Reaktion der indifferente Stickstoff der Luft die Temperaturerhöhung stark vermindert. Ein glimmender Holzspan entflammt lebhaft im Sauerstoff, was zu seinem Nachweis dient. Schwefel, Kohle, Diamant, Eisen verbrennen mit glänzender Lichterscheinung zu ihren Oxyden, wenn man die geringe Anfangsgeschwindigkeit durch einleitendes Erhitzen der festen Körper erhöht, ihren „passiven Reaktionswiderstand“ überwindet. Phosphor absorbiert schnell beim Erhitzen, langsam schon in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur, den Sauerstoff unter Bildung von Phosphorsäureanhydrid, aus welchem bei Gegenwart von Wasser die leichtlösliche Phosphorsäure entsteht, was zur gasvolumetrischen Bestimmung des Sauerstoffs benutzt wird. In flüssigem Sauerstoff verbrennt Kohle beim Anzünden infolge der unvergleichlich größeren Konzentration trotz der niedrigen Temperatur des Sauerstoffs explosiv, so daß man ein Gemisch von flüssiger Luft und Kohlenstaub (Oxyliquit) vorübergehend als Sprengstoff benutzte.

Wegen der höheren Verbrennungstemperatur, die sich mit Sauerstoff, insbesondere komprimiertem, bei Verbrennung von Wasserstoff, Leuchtgas und vor allem Acetylen erzielen läßt, benutzt man ihn mit diesen Heizgasen zur autogenen Schweißung, zum Schmelzen von Eisen, Platin und Iridium. Komprimierter Sauerstoff wird vereinzelt auch zur Atmung den Asthmatikern und Herzkranken empfohlen, ebenso zum schnellen Unschädlichmachen von eingeatmeten Giftgasen, von Kohlenoxyd und Stickoxyd.

Ozon. Läßt man auf Sauerstoff die dunkle elektrische (Glimm-) Entladung eines hochgespannten Stromes einwirken, so entsteht eine energiereichere Modifikation, das Ozon, dessen scharfer zum Husten reizender Geruch ihm den Namen gab (Schönbein). Es entsteht auf demselben Wege, nämlich durch den Ausgleich elektrischer Ladungen, in der Atmosphäre, so daß nach Gewittern der Ozongeruch oft sehr deutlich ist. Die notwendige Energiezufuhr erfährt der Sauerstoff auch durch Sonnenstrahlen kleiner Wellenlänge, also durch nicht sichtbare (ultraviolette) Strahlung. Man kann daher den elektrischen Lichtbogen im glühenden Quecksilberdampf der Quecksilberlampen, der sehr viel ultraviolette Strahlen besitzt, zur Erzeugung von Ozon benutzen, wenn solche Lampe sich im Gehäuse von geschmolzenem Quarz befindet, weil Quarz, anders als Glas, für ultraviolette Strahlung durchlässig ist. Ozon ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Gleichgewicht und verwandelt sich deshalb allmählich wieder in gewöhnlichen Sauerstoff, um so schneller natürlich, je höher die Temperatur ist. Seine Konzentration im Sauerstoff beträgt daher bei der Darstellung nur einige Prozent und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur. Erst bei sehr hoher Temperatur wird es als endotherme Substanz beständig, die aber dann schnell auf niedrige Temperatur zu bringen, abzuschrecken ist, um über die Zwischentemperatur raschen Zerfalls erhalten zu bleiben. In größerer Konzentration ist es schön blau, ist aber dann explosiv; die dunkelblaue Flüssigkeit des verdichteten Ozons, die bei -125° siedet, kann sogar sehr gefährlich werden. Ozon kann in freiwilligem Prozesse aus Sauerstoff entstehen, z. B. bei der Autoxydation des Phosphors, indem gleichzeitig bei der Bildung von Phosphorsäure mehr als die nötige Energie frei wird, die Sauerstoff bedarf, um in Ozon überzugehen; analog ist es bei der Verbrennung von Wasserstoff in flüssiger Luft. Weil die beiden Vorgänge nur gemeinsam stattfinden, der Energiekonsument vom Energieproduzenten abhängig ist, bezeichnet man solche Prozesse als gekoppelte Reaktionen.

Das Volumen des Sauerstoffs vermindert sich bei der Bildung des Ozons, d. h. seine Dichte wächst. Aus dieser Kontraktion zusammen mit der gebildeten Menge, die analytisch durch chemische Ozonreaktionen festgestellt wird, ergibt sich die Dichte des reinen Ozons zu 24 ($H = 1$), so daß das Molekulargewicht als die doppelte Dichte = 48 ist, das Molekül daher aus 3 Atomen Sauerstoff (At.-Gew. = 16) besteht, seine Bildung also nach der Gleichung erfolgt:



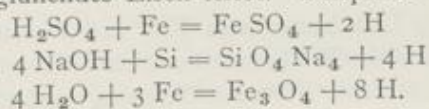
Infolge des höheren Energiegehalts vermag Ozon die energischsten Oxydationen auszuführen: selbst das edle Silbermetall wird als kompaktes Blech sofort geschwärzt, ein Quecksilbertropfen ebenfalls oxydiert, so daß er momentan seine Beweglichkeit verliert.

Seiner starken Oxydationswirkung wegen wird es zur Sterilisation von Trinkwasser, zur Desinfektion und zum Bleichen von Farben technisch verwendet. Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß bei Erzeugung sehr konzentrierten Ozons auch noch ein Oxozon (O_4) gebildet wird (Harries).

Man bezeichnet Stoffe von gleicher Elementarzusammensetzung, aber sehr verschiedenen Eigenschaften, also verändertem Energieinhalt, als allotrope Modifikationen. Diese Allotropieerscheinung findet sich auch noch bei vielen anderen Elementen, z. B. beim Kohlenstoff (Graphit, Diamant, Kohle), beim Phosphor (roter, farbloser, metallischer), beim Schwefel (rhombischer, monokliner, amorpher), beim Arsen, Antimon u. a. So kleine Energiedifferenzen indessen, wie sie Oberflächenverschiedenheiten hervorbringen, z. B. am violetten und roten Eisenoxyd, gelben und roten Quecksilberoxyd (vgl. S. 135), fallen im allgemeinen nicht unter den Begriff der Allotropie.

Wasserstoff. Es ist das leichteste Gas, 14,4mal leichter als Luft; es spielt daher in der Luftschiffahrt eine große Rolle. 1 Kubikmeter wiegt 89,95 g, so daß es einen Auftrieb von mehr als 1,2 kg pro cbm in Luft und damit eine gleich große Tragfähigkeit im Ballon besitzt; denn ein cbm Luft wiegt 1,290 kg. Infolge seiner geringen Dichte ist seine Diffusionsgeschwindigkeit sehr groß, die bei allen Gasen umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte ist (Bunsen); das Gasvolumen und die Tragfähigkeit im Ballon nehmen infolgedessen mit der Zeit ab. Durch Verminderung der Porosität, also durch Gummieren der seidenen Ballonhüllen oder Anwendung von Aluminium (Schwarz) läßt sich der Verlust reduzieren.

Die Darstellung des Wasserstoffs erfolgt aus seinen Verbindungen, also aus Säuren, Basen und vor allem aus Wasser. Er entsteht technisch als Nebenprodukt bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen unedler Metallsalze an der Kathode, so bei der elektrolytischen Herstellung von Natronlauge und Chlor aus Kochsalz; ferner aus Säuren durch unedle Metalle oder aus Basen durch manche Metalloide oder Metalle oder schließlich aus Wasserdampf, indem man diesen über glühendes Eisen leitet. Beispiele:



Das Wasserstoffion braucht zur elektrischen Entladung im allgemeinen eine größere Spannung als ein Ion der edlen Metalle, Kupfer, Quecksilber, Silber, Platin, Gold, aber eine geringere als die unedlen anderen Metalle, Zink, Eisen, Baryum, Natrium, Kalium usw. Dementsprechend wird durch die letzteren aus Wasserstoffionverbindungen, den Säuren, und aus Wasser der Wasserstoff entladen und als Gas entwickelt, indem sie selbst unter Entbindung des Energieüberschusses in Metallionen (Salze) übergehen. Die Anordnung der Elemente nach der Spannung, die sie unter bestimmten Vergleichsverhältnissen zur elektrischen Entladung und Abscheidung benötigen und die als Arbeit beim umgekehrten Prozeß der Bildung von chemischen Verbindungen dieser Elemente sich gewinnen läßt, nennt man die Spannungsreihe und bezeichnet den Teil, der positiver ist als Wasserstoff, als unedel, den negativeren Teil als edel.

Als billigstes Material zur technischen Darstellung des Wasserstoffs benutzt man das Wassergas, das zu Heizzwecken aus Wasserdampf durch glühende

Koks gewonnen wird: $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$ und aus gleichen Volumen von Wasserstoff und Kohlenoxyd besteht; das Kohlenoxyd wird durch erhitzten gelöschten Kalk unter erneuter Wasserstoffentwicklung herausgenommen: $\text{CO} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$. Auch wird zur Darstellung von Wasserstoff Acetylen als endothermes Gas durch anfängliches Erhitzen zur freiwilligen Zersetzung gebracht, wobei sehr feiner Ruß als wertvolles Nebenprodukt zur Herstellung chinesischer Tusche gewonnen wird: $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2 + \text{H}_2$.

Der Siedepunkt flüssigen Wasserstoffs, -253° , liegt nur 20° über dem absoluten Nullpunkt, dem tiefsten nach der Wärmelehre möglichen Temperaturpunkt. Erst in seiner Nähe zeigen sich Abweichungen von der gesetzmäßigen gleichartigen Volumenabhängigkeit von Temperatur und Druck, so daß man die Temperatúrausdehnung des Wasserstoffs zur Grundlage der Thermometrie macht. Nur Helium hat einen noch niedrigeren Siedepunkt -269° ; Wasserstoff erstarrt bei -259° .

Manche Metalle absorbieren Wasserstoff in größeren Mengen, z. B. Palladium bis zum 1000fachen Betrage des eigenen Volumens, ohne daß dies im stöchiometrischen Verhältnis geschähe, also zu einer reinen chemischen Verbindung führte. Aus der kontinuierlichen Änderung des Verhältnisses von absorbierter Gasmenge zum Gasdruck (Henry) schließt man auf eine Lösung des Wasserstoffs in den Metallen und zwar unter Spaltung seiner Molekeln in Atome.

Die scharf definierten Lichtarten glühenden Wasserstoffs, wie sie durch Entladungen im evakuierten Plückerrohr als rote α -, blaugrüne β -, blaue γ - und violette δ -Linie im Spektralapparat sich zeigen, werden zu Messungen optischer Konstanten im homogenen Licht, zur Bestimmung von Lichtbrechung (Refraktometrie), Lichtdrehung (Polarimetrie) und Lichtstreuung (Dispersionsmessung) benutzt.

Wasserstoff ist ein in Luft brennbares Gas, wobei es mit dem Sauerstoff der Luft Wasser bildet; da aber die Flamme nur eine Lichtentwicklung darstellt, als Begleiterscheinung einer mit Wärmeentbindung verknüpften chemischen Gasreaktion, so ist die Brennbarkeit nur eine relative Eigenschaft, und Luft oder Sauerstoff brennt ebenso in Wasserstoff wie umgekehrt. Die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung ist sehr groß, 34,5 große Kalorien für 1 g Wasserstoff; es vereinigen sich daher die für Wasserbildung berechneten Gas-mengen im Verhältnis von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff mit Explosion (Knallgas), und zwar oberhalb 100° zu 2 Volumen Wasserdampf, die sich bei niedrigerer Temperatur als Flüssigkeit kondensieren, entsprechend der Molekulargleichung: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Im gleichen Volumenverhältnis entstehen natürlich auch die beiden Gase durch Elektrolyse von Wasser. Weil die Knallgasflamme keine indifferenten anderen Gase enthält, sondern nur Wasserstoff, Sauerstoff und ihr Produkt, den Wasserdampf, so ist sie nur klein, ihre Temperatur aber hoch, etwa 2500° . Sie wäre aber noch um einige 1000° höher, wenn sich Knallgas bei höherer Temperatur noch zu Wasser verbinden könnte. Das Gleichgewicht des Wasserdampfs mit seinen Bestandteilen liegt

indessen so, daß bei 2000° bereits 0,5%, bei 2500° schon 4% Knallgas unverbunden bleiben. Früher wurde es zur Intensivlichterzeugung benutzt durch Erhitzung von Substanzen, deren Strahlung bei hoher Temperatur sehr wächst: es war das Kalk- und Zirkonlicht für Projektionslampen, die aber jetzt durch Bogenlicht ersetzt sind. Die hohe Temperatur und kleine Flammengasmenge bedingt eine große Explosionsgeschwindigkeit des Gases, so daß in einem besonders konstruierten Hahn (Daniell) Sauerstoff und Wasserstoff erst an der Entzündungsstelle zusammentreten dürfen, nicht wie beim Bunsenbrenner Leuchtgas und Luft zur guten Durchmischung schon vorher im Mischrohr des Brenners.

Auch mit dem Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich der Wasserstoff unter Wasserbildung, wenn bei diesem Vorgang mehr Energie frei wird, als zur Entziehung des Sauerstoffs, zur Reduktion der Oxyde zu Metallen, aufzuwenden ist. Man benutzt dies zur Darstellung reiner Metalle.

Bei der Oxydation von Wasserstoff in Sauerstoff bildet sich primär ein Peroxyd, das Hydroperoxyd oder Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 , das nur bei Abkühlung der Wasserstoffflamme, z. B. an einem Eisstück, zu erhalten ist, bei der höheren Temperatur der ungekühlten Flamme sich aber wie die Moloxyde allgemein mit dem Akzeptor weiter umsetzt zu Wasser: $H_2O_2 + H_2 = 2 H_2O$, so daß das Zwischenprodukt nicht wahrgenommen wird. Bei stiller elektrischer Entladung durch ein Gemisch von Sauerstoff mit großem Überschuß von Wasserstoff und starker Kühlung wird es als Hauptprodukt erhalten, ein weiterer Beweis, daß das Primärprodukt der Oxydation ein Moloxyd ist. Als Stufenregel bezeichnet man diesen allmählichen Verlust an freier Energie durch mehrere chemische Reaktionen über unbeständige Zwischenstufen hinweg unter Verlust jeweils geringer Energiemengen zur beständigen Endstufe, zum Gleichgewicht. Stufenregel.

Das Wasserstoffsperoxyd (Thénard 1818) entsteht aus Peroxyden, z. B. aus Natriumperoxyd mit Wasser, oder aus Baryumperoxyd mit Säure, und wird durch Destillation im Vakuum gereinigt, eine 30%ige Lösung heißt im Handel „Perhydrol“. Da es im Ungleichgewicht ist, so zerfällt es freiwillig in Wasser und Sauerstoff, der daher gegen Reduktionsmittel stärker als atmosphärischer Sauerstoff wirken muß. Hydroperoxyd oxydiert deshalb stark und bleicht ohne Nebenwirkung Farben, da sich nur Wasser als Endprodukt bildet, so daß es technisch zum Aufhellen von Haaren, Federn und Elfenbein und zur Desinfektion verwendet wird. Die freiwillige Zersetzung wird katalytisch durch sehr viele Stoffe, besonders Edelmetalle, Platin, auch durch manche Metalloxyde wie Braunstein, ebenso durch Alkalien stark beschleunigt. Es muß daher in ganz glatten, paraffinierten Flaschen aufbewahrt werden, am besten in schwachsaurer Lösung.

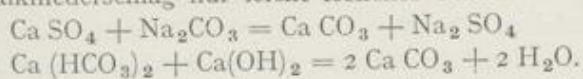
Wasser. Die Erdoberfläche ist zu mehr als $\frac{4}{5}$ mit Wasser bedeckt. Die natürlichen Wässer enthalten gelöste Stoffe, die der Erde und Luft entstammen.

Im Ozean ist etwa 3,5% Salz, nach Clarke so viel, daß Deutschland sich daraus mit einer 35 Kilometer hohen Salzschrift bedecken könnte. Es reichert sich im Meer an, weil der Boden und seine Vegetation wohl das Kalium der verwitternden Mineralien adsorbiert und verbraucht, nicht aber oder nur in geringem Maße das Natrium, das noch dazu von den Tieren abgeschieden, in die Flüßläufe und das Meer gelangt. Bei dem großen natürlichen Destillationsprozeß, dem durch Verdunstung das Meer unterliegt, bleiben wie bei der schnellen Destillation die nicht flüchtigen Salze zurück. Im Mittelmeer mit großer Verdunstung sind bereits 3,8%, im Toten Meer aber 22% Salz. Wird ein Meeresbecken vom regelmäßigen Zufluß des Destillats, von den vom Regen gespeisten Bächen und Flüssen abgeschlossen, so bilden sich durch völlige Verdunstung Salzlager, wie in Staßfurt, die schichtenweise, nach ihrer Löslichkeit abgeschieden, Gips und Anhydrit (d. h. wasserfreier Gips) sowie die Meersalze enthalten, nämlich Steinsalz und als oberste leichtest lösliche und daher zuletzt abgeschiedene Schicht die in geringerer Menge auftretenden Salze der Magnesium- und Kaliumverbindungen der sog. Staßfurter Abraumsalze: Carnallit, Kainit, Sylvin. Meistens fehlen aber in den Salzlagern diese letzteren leichtest löslichen Salzschriften, weil sie zufolge Ablaufs der letzten Mutterlaugen in Verlust gerieten.

Heilquellen. Enthalten die Wässer heilkräftige Stoffe, wie das Eisen der Stahlbäder, Lithium (in Baden-Baden), Arsen (Levico, Roncigno, Dürkheim) oder Radium- bzw. Radiumemanation (Gastein, Baden), Magnesiumsulfat und Natriumsulfat der Bitterwässer, Schwefelwasserstoff der Schwefelbäder (Aachen, Weilbach), oder Kochsalz (Nauheim), das besonders in den Solen vorkommt (Kreuznach), oder entsprudeln sie heiß dem Boden (Baden-Baden, Wiesbaden, Karlsbad, Geysir), so werden sie als Heilquellen, die letzteren speziell als Thermalquellen bezeichnet. Kohlensäurehaltige Wässer heißen Sauerlinge. Wasser vermag etwa sein gleiches Volumen Kohlensäuregas zu lösen und unter dem Druck der Erdrinde mehr, entsprechend dem Henryschen Gesetz proportional dem Drucke. Bei Druckaufhebung an der Erdoberfläche wird der Überschuß dann sprudelnd und aufschäumend oder nur perlend abgegeben. Von anderen Gasen löst sich noch mehr, so von Ammoniak und Salzsäure etwa 1000 Volumen bei 0°, meist unter Wärmeentwicklung, so daß erst beim Erwärmen umgekehrt das Gas wieder abgegeben wird.

Fast alle natürlichen Wässer enthalten Kalk, indem die Kohlensäure der Luft den in der Natur weit verbreiteten unlöslichen Kalkstein in lösliches Calciumhydrokarbonat $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ umwandelt. Solches Wasser gibt bei der Benutzung als Kesselspeisewasser in der Wärme die Kohlensäure wieder ab, wodurch unlösliches Calciumkarbonat CaCO_3 sich zurückbildet und als Kesselstein ausfällt. Besonders gefürchtet ist der Kesselstein, welcher außerdem gipshaltig ist, weil der Gips sich nur langsam infolge Verdampfung und Sättigung aus dem Wasser abscheidet, dadurch steinhart haftet und nur durch starkes Klopfen entfernt werden kann. Kalkhaltiges Wasser heißt hart, weil es mit Seife, dem fettsauren Natron oder Kali keinen Schaum gibt infolge

Bildung unlöslichen fettsauren Kalks, im Gegensatz zu kalkfreiem Wasser, das leicht Schaum erzeugt und sich dadurch beim Waschen weich anfühlt. Zur Bestimmung des Kalkgehalts im Wasser benutzt man daher auch eine Seifenlösung bestimmter Konzentration, deren Verbrauch in ccm, bis Schäumen bemerkbar wird durch einen kleinen Überschuß an Seife, die „Härtegrade“ angibt. Gereinigt wird das Wasser von Kalksalzen durch ihre Abscheidung mit Soda und gelöschtem Kalk infolge doppelter Umsetzung, wobei neben dem unlöslichen Kalkniederschlag nur leicht lösliches Glaubersalz aus Gips entsteht:



Absolut reines Wasser, frei auch von Kohlensäure, schmeckt fad und zeigt so gut wie keine Leitfähigkeit für den elektrischen Strom, ein Würfel von 1 qcm Querschnitt leitet schlechter als ein Quecksilberprisma gleichen Querschnitts von 1 Million km Länge. Als ausgezeichnetes Dielektrikum, 80mal besser als Luft, vermag es daher die weitgehende elektrolytische Dissoziation der gelösten Stoffe unter Bildung geladener Ionen zu begünstigen. Sein Gefrierpunkt unter atmosphärischem Druck gilt als Nullpunkt der thermometrischen Temperaturskalen nach Celsius und Reaumur, sein Siedepunkt ist der zweite Fixpunkt, welcher der Gradzahl 100 bzw. 80 der beiden Skalen entspricht. Da Wasser eine der wenigen Substanzen ist, die beim Erstarren sich ausdehnen, beim Schmelzen sich zusammenziehen, so wird nach dem Satz vom kleinsten Zwange durch Druck das Erstarren gehindert, das Schmelzen begünstigt; für je eine Atmosphäre Überdruck liegt der Schmelzpunkt um $0,008^\circ$ unter 0° , während für die meisten anderen Substanzen der Schmelzpunkt durch Druck erhöht wird. Eis hat daher ein größeres Volumen als Wasser, d. h. ein geringeres spez. Gewicht (= 0,9167 bei 0° ; $\text{H}_2\text{O} = 0,9999$), so daß es auf dem Wasser schwimmt und das darunterliegende Wasser vor der atmosphärischen Abkühlung und damit Flüsse und Teiche vor völligem Ausfrieren schützt. Die Ausdehnung des Wassers beim Erstarren fördert wesentlich die Verwitterung und Zerklüftung der Gesteine, die oberflächlich und in Spalten Wasser enthalten, und trägt daher zur Bildung der Ackerkrume bei und zu ihrer natürlichen Versorgung mit dem Kali des Gesteinfeldspats. Wasser hat bei 4° seine größte Dichte, die als Grundlage des spez. Gewichts der Stoffe = 1 gesetzt wird.

Der Dampfdruck des Wassers steigt logarithmisch mit der Temperatur, beträgt bei 100° 1 Atm., bei 120° aber schon 2 Atm., bei 200° 15, bei 300° 86, bei 370° etwa 200 Atm. — Dies ist der kritische Druck des Wasserdampfes bei dieser seiner kritischen Temperatur. — Hier haben sich also der Dampf und die Flüssigkeit in ihrer Dichte bis zum Gleichwerden genähert, so daß ihr Grenzmeniskus verschwindet und keine Dampfblasenentwicklung in der Flüssigkeit, kein Sieden mehr zu beobachten ist. Die Änderung des Siedepunkts mit geändertem Druck kann zur barometrischen Höhenbestimmung dienen. Feuchte Luft ist leichter als trockene, weil Wasserdampf spez. leichter ist; niedriger Barometerstand zeigt daher zumeist größeren Feuchtigkeitsgehalt, Neigung zum Regnen an. Beim Siedepunkt ist der Wasserdampf

gesättigt, überhitzter Dampf ist der über seinen Siedepunkt hinaus auf höhere Temperatur erhitzte. In der Ruhe sättigt sich die Luft mit Wasserdampf bis zum Partialdruck, der herrschenden Temperatur entsprechend, der bei 0° noch 4 mm Quecksilbersäule beträgt. Durch Diffusion und Temperaturunterschiede bleibt die Luft aber ungesättigt, trockene Luft ist nur zu etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$, feuchte zu $\frac{2}{3}$ gesättigt. Chemisch gebundenes Wasser, z. B. Krystallwasser, hat geringere Tension; man entzieht daher der Luft und anderen Stoffen ihr Wasser durch „hygroskopische“ Substanzen, Trockenmittel, die das Wasser binden, z. B. Chlorcalcium, Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure, z. B. in abgeschlossenen Gefäßen, den Exsikkatoren, wie sie in chemischen Laboratorien viel benutzt werden. Zerfließlich ist ein Stoff, wenn seine gesättigte Lösung einen kleineren Wasserdampfdruck hat, als der atmosphärische Wasserdampf, umgekehrt tritt in trockener Luft Verwitterung krystallwasserhaltiger Stoffe unter Wasserverlust ein.

Die spez. Wärme des Wassers, d. h. die zur Erhöhung seiner Temperatur von 0 auf 1° benötigte und auf das Gramm als Gewichtseinheit bezogen als kleine Calorie (cal) bezeichnete Wärmemenge, ist größer als die der meisten anderen Stoffe. Die große Menge Wasser des menschlichen Körpers, der 63% davon enthält, trägt daher wesentlich zu seiner Temperaturkonstanz bei. Der 100fache Betrag der kleinen Calorie, also der für 1 kg benötigte, heißt große Calorie (Cal). Die zur Verdampfung von 1 kg Wasser von 100° C benötigte Wärme, die „latente“ Verdampfungswärme, ist ebenfalls sehr groß = 540 Cal, so daß der Dampf als Wärmespeicher und zum Heizen dient; denn ein kg Dampf gibt mit 5,4 kg Eiswasser 6,4 kg Wasser von 100° . Auch das Schmelzen des Eises bedarf großer Wärmezufuhr, die „latente“ Schmelzwärme beträgt 80 cal/g, so daß Eis als Konservierungsmittel dient, indem es größere Stoffmengen auf 0° zu erhalten und damit Fäulnisprozesse sehr zu verlangsamen vermag.

Wasser ist schon in mäßiger Schichtdicke von blauer Farbe; das hexagonal kristallisierte Eis ist noch dunkler blau, was an Gletschern sehr deutlich wird. Die häufige grüne Farbe des Wassers ist durch gelbstichige pflanzliche Stoffe oder auch mineralische — Eisenoxydhydrat — in feinverteilter Colloidform bedingt.

Stickstoff, franz. Azote genannt, weil das Gas den Atmungsprozeß der Tiere nicht unterhält, hat als wesentlicher Bestandteil des Eiweiß einen wichtigen Anteil am Aufbau und Stoffwechsel des tierischen und pflanzlichen Organismus. Er ist besonders im Muskel und Nerv, wie im Samen enthalten.

Nur wenige Pflanzengattungen, z. B. die Leguminosen, also Hülsenfrüchte und Klee, vermögen den Elementarstickstoff der Luft direkt zu assimilieren durch Mitwirkung bestimmter Bakterien in den Wurzelknötchen der Pflanzen (Hellriegel). Abgesehen von dieser „Gründüngung“ wird dem Pflanzenboden der notwendige Stickstoff zum Eiweißaufbau in Form von Ammoniak- oder Salpetersäurederivaten zugeführt. Der Guano und Salpeter

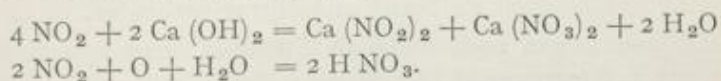
sind die
— Chil
Eiweiß
Mitwirk
Luft fü
zu mac
peter,
Stickst
organis
der Eiv
bringt,

Zw
Wechs
elektro
und E
von de
aber a
steiger
ständig
4 bis 5
bildet
dioxyc
-nitrat
dünn
Kalk

D
dadur
und W
einen
Bei n
Reakt
keit
Satze
beute
das e
unter
gasen
Z
etwa
von C
fähig

sind die natürlichen Kunstdünger dieser Art, die an der Westküste Südamerikas — Chile, Peru — gefunden werden. Sie sind das Produkt der Verwesung von Eiweißstoffen der Tierexkreme, die bei Gegenwart von Salzen und unter Mitwirkung nitrifizierender Bakterien stattgefunden hat. Den Stickstoff der Luft für landwirtschaftliche Zwecke und der chemischen Industrie nutzbar zu machen, ist erst in neuester Zeit gelungen durch seine Überführung in Salpeter, in Ammoniak oder Kalkstickstoff, so daß ein Verlust an gebundenem Stickstoff für die Kultur, wie die Zerstörung von Kalisalpeter oder von organischen Nitroprodukten bei der Explosion von Schießpulver, oder auch der Eiweißverlust bei der Schwemmkanalisation ohne Rieselfelder ihn mit sich bringt, nicht mehr wie früher unersetzlich ist.

Zwecks Salpeterherstellung aus Luft wird durch hochgespannten ^{Salpeter.} Wechselstrom zwischen gekühlten Elektroden ein Lichtbogen erzeugt und durch elektromagnetische Kräfte zur großen schmalen Scheibe verblasen (Birkeland und Eyde). Senkrecht dazu wird der vorgewärmte Luftstrom hindurchgedrückt, von dem ein Teil dadurch für einen Augenblick auf hohe Temperatur gelangt, aber auch ebenso schnell wieder sich abkühlt, „abgeschreckt“ wird. Mit steigender Temperatur wird Stickoxyd NO als endotherme Verbindung beständiger, es bildet sich daher aus Luft im Lichtbogen, bei 3000° zu etwa 4 bis 5 Vol.-%, ohne bei der Abkühlung wieder zu zerfallen. Aus dem Stickoxyd bildet sich nach dem Abkühlen unterhalb 600° an der Luft braunes Stickstoffdioxid: $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$, das mit Kalk ein Gemenge von Calciumnitrit und -nitrat gibt, oder mit Luft und Wasserdämpfen in Absorptionstürmen zu verdünnter Salpetersäure sich oxydiert. Durch Neutralisation der Säure mit Kalk entsteht daraus der Kalksalpeter:



Die Darstellung von Ammoniak NH_3 aus dem Stickstoff der Luft geschieht ^{Ammoniak.} dadurch, daß die an sich außerordentlich langsame Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff bei etwa 700° bis zum Gleichgewicht von wenigen Vol.-% durch einen Katalysator (Haber) — Osmium, Uran, Eisen — beschleunigt wird. Bei noch niedrigeren Temperaturen, bei denen das Gleichgewicht der exothermen Reaktion für größere Ausbeuten günstiger wäre, ist die Reaktionsgeschwindigkeit trotz Anwendung der genannten Katalysatoren zu gering. Nach dem Satze vom kleinsten Zwange wird durch Druck von etwa 200 Atm. die Ausbeute erhöht, das Gleichgewicht nach rechts verschoben: $\text{N} + 3 \text{H} = \text{NH}_3$, das entstehende Ammoniak aber bei Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur unter diesem Drucke gleichzeitig verflüssigt und dadurch aus den Reaktionsgasen fort dauernd herausgeschafft.

Zu Kalkstickstoff wird das Stickgas, wenn es in Calciumcarbid bei ^{Kalkstickstoff.} etwa 1000 bzw. 700° eingeleitet wird (Frank — Caro), das durch Zusätze von Chlor- und Fluorcalcium zum Erweichen gebracht und dadurch reaktionsfähiger gemacht wird. Dabei bildet sich neben Kohle Calciumcyanamid:

$C_2 Ca + N_2 = C + CN_2 Ca$, das als Dünger sich mit dem Wasser des Bodens allmählich umsetzt zu Kohlensäurem Calcium unter Ammoniakentbindung:



Stickgas erhält man aus der Luft durch ihre fraktionierte Destillation oder durch Absorption des Fünftels Sauerstoff mit chemischen Mitteln, glühendem Kupfer oder Eisen, jedoch verunreinigt mit den Edelgasen der Luft: Edelgase. Helium, Argon, Neon, Krypton und Xenon. 0,94 Vol.-% oder 1,3 Gew.-% Argon sind in der Atmosphäre enthalten, die übrigen Gase nur in Spuren. In 1 cbm Luft sind etwa 4 ccm He, 12 ccm Ne, 0,05 ccm Kr und 0,06 ccm X. Da das Argon um die Hälfte spez. schwerer ist als reiner Stickstoff, wie man ihn aus seinen chemischen Verbindungen, z. B. durch Erhitzen von Ammonnitrit darstellt — $NH_4 NO_2 = 2 H_2 + N_2$ —, so führte die Differenz der spez. Gewichte des aus Luft und aus chemischen Verbindungen gewonnenen Stickstoffs zur Entdeckung des Argons (Rayleigh 1892), welche die der anderen Edelgase im Gefolge hatte (Ramsay 1898). Neon, Krypton und Xenon werden durch fraktionierte Destillation flüssiger Luft gewonnen. Helium, das seinem Vorkommen in der Sonne seinen Namen verdankt und auch in anderen Fixsternen sich findet, entwickelt sich beim Erhitzen aus radiumhaltigen Uranmineralien, wie Fergusonit, Cleveit, in denen es, wie man vermutet, durch Zerfall der darin enthaltenen radioaktiven Elemente aus deren α -Strahlung entstanden ist.

Das Argon gewinnt man aus den schwerer flüchtigen Rückständen der flüssigen Luft durch Absorption des noch vorhandenen Sauerstoffs und Stickstoffs mit glühendem Magnesium, auch mit Calciumcarbid, oder durch elektrische Entladungen in Gegenwart von Alkali, mit dem sich Stickstoff und im Überschuß zugefügter Sauerstoff zu Nitrit und Nitrat verbinden.

Die Edelgase zeigen noch mehr als Stickstoff chemische Indifferenz, so daß ihr relatives Atomgewicht, die kleinste Menge, mit welcher ein Element in das Molekül einer Verbindung eintritt, nicht sicher bekannt ist; sie verbinden sich mit keinem der bekannten Elemente. Sie leiten den Schall normal, und daraus ergibt sich für sie als Verhältnis der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen $c_p : c_v = 5 : 3$, der größtmögliche Wert, und daraus der Schluß, daß ihr Molekül einatomig ist, daß es keine wärmeabsorbierende Innenbewegung hat, da durch solche Innenbewegung c_p und c_v gleichmäßig wachsen, der Bruch also kleiner werden müßte. Auch dem Quecksilberdampf, dessen Molekül sich aus der Dampfdichte als einatomig ergibt, kommt normale Schalleitung zu. Daher hat man dem Xenon mit dem Molekulargewicht 130 dieselbe Zahl als Atomgewicht zuerteilt, es ist abgesehen von den radioaktiven Emanationen das schwerste der Edelgase; dem Krypton analog den Wert 83, dem Neon den Wert 20, dem leichtesten Teil des verflüssigten Rohargons, während Helium mit dem Mol.-Gewicht = Atomgewicht = 4 nach Wasserstoff das leichteste Gas ist, das erst bei $-268,5^\circ$, also kaum 5° über dem absoluten Nullpunkt siedet. Stickstoff siedet bei -196° und wird bei -211° fest. Helium wird daher für tiefste Temperaturen als Füllung von Thermo-

metern anstatt Luft verwendet, die bei -190° , in der Nähe ihrer Verflüssigung, schon um 1° falsche Werte zeigt.

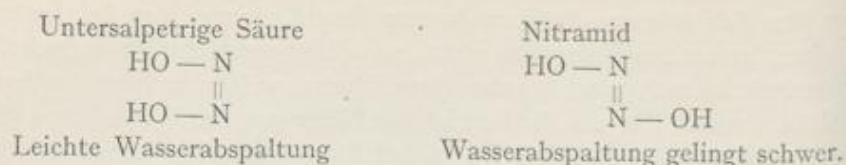
Mangels irgend welcher chemischen Charakteristik dient das Linienspektrum der Edelgase im Plückerrohr zur Identifizierung, das bei bestimmten Drucken, unter denen das Gas steht, auch bestimmte Linien aufweist, deren Gesamtheit beim Argon als rotes, bzw. blaues, weißes und grünes Spektrum bezeichnet wird. Für das Helium ist das Licht von der Wellenlänge $587,6 \mu$ charakteristisch, das als Linie D_3 in den Fraunhoferschen Linien des Sonnenlichts bezeichnet wird, während der Natriumlinie der Wert $589,6 \mu$ zukommt. Für Neon sind orange Linien, für Krypton und Stickstoff grüne, für Xenon blaue Linien charakteristisch.

Die große Verdampfungswärme, welche verflüssigte oder fest gewordene Gase beim Sieden oder Sublimieren brauchen, dient zur Erzeugung der niedrigsten Temperaturen, so daß z. B. in verdampfender fester Kohlensäure das Quecksilber sofort erstarrt, in flüssiger Luft Äther und Alkohol fest wird.

Das erwähnte farblose Stickoxyd NO tritt unterhalb 600° mit Sauerstoff Stickoxyd. zum braunroten Stickdioxid NO_2 zusammen in exothermem Vorgange, der also bei niedriger Temperatur, und zwar bei 150° , quantitativ verläuft. Bei noch niedrigerer Temperatur, unterhalb 140° , quantitativ unterhalb 0° , entsteht durch Zusammentritt von 2 Molekeln Stickdioxid das farblose Stickstofftetroxid N_2O_4 , wieder exotherm: es ist unterhalb 26° flüssig, unterhalb -10° fest. Stickstofftetroxid bildet wie Stickstoffdioxid mit Wasser ein Gemenge von Salpetrigsäure und Salpetersäure, mit überschüssigem Sauerstoff nur Salpetersäure. Das braune stark giftige Gas NO_2 entsteht durch Reduktion von Salpetersäure und durch Sauerstoffaufnahme aus Stickoxyd, das bei der Reduktion von Salpetrigsäure sich bildet. Beim Bruch von Salpetersäure-Ballons sind daher schon häufig durch Stickstoffdioxidbildung infolge Reduktionsprozesses durch die organischen Verpackungstoffe Stroh und Holz tödliche Vergiftungen hervorgerufen worden.

In anderem atomistischen Verhältnisse finden sich Stickstoff und Sauer- Stickoxydul. stoff im Stickoxydul N_2O , dem Lachgas (Davy), das aus Ammonnitrat durch Erhitzen entsteht: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$, und seinen Namen der physiologischen rauscherzeugenden Wirkung verdankt; es wurde früher als Anästhetikum bei zahnärztlichen Operationen mit Luft gemischt verwendet. Es ist eine endotherme Verbindung, die daher sich ebensowenig wie Stickoxyd aus den Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur gewinnen läßt, im Gegenteil leicht den Sauerstoff an reduzierende Stoffe unter Energieentwicklung abgibt und daher noch stärker als Sauerstoff oxydiert, auch einen glimmenden Span zur Flamme entfacht. Es erscheint der Formel nach als Anhydrid der unter salpetrigen Säure $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$, aus welcher es unter Wasseraustritt auch sich bildet, ohne daß aber der rückläufige Prozeß möglich ist. Eine zweite Verbindung gleicher Zusammensetzung und gleicher Molekulargröße wie diese bezeichnet man als Nitramid, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$, und faßt auch wohl nach einer hypothetischen Vorstellung die beiden gleichtheiligen Stoffe — Isomere — nicht

als strukturisomer, d. h. durch Bindung verschieden, sondern als raumisomer oder stereoisomer* auf mit räumlich verschiedener Stellung der gleichgebundenen Atome:



Die Salpetersäure HNO_3 ist die wichtigste Stickstoffverbindung, die aus natürlichem Nitrat, dem Chilesalpeter, mit nicht zu konzentrierter Schwefelsäure sich bildet: $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$. Der Rückstand, das entstehende Mononatrium- oder saure Natriumsulfat, dient zur Herstellung von Salzsäure aus Kochsalz: $\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 = \text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Im Vakuum oder auch im lebhaften Luftstrome wird sie zu fast reiner Salpetersäure konzentriert, weil bei geringerem Partialdruck die Destillation bei niedriger Temperatur verläuft, wodurch der freiwillige Zerfall $4 \text{HNO}_3 = 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ — der unbeständigen Salpetersäure verzögert wird und nur geringe Zersetzung eintritt. Infolge dieser Zersetzung, die durch Sonnenlicht beschleunigt wird, färbt sich konzentrierte Säure leicht rot, und solche Säure oxydiert durch den Gehalt an rotgelbem Stickdioxid mit größerer Geschwindigkeit. Unter den Lösungen von Salpetersäure hat die mit 68% bei atm. Druck die höchste Siedetemperatur. Weil aber beim Sieden stets die Lösung höherer Siedetemperatur im Rückstand bleiben muß, so müssen konzentriertere Lösungen durch Destillation höherprozentiger Säure sich bis zu der Säure von 68% HNO_3 verdünnen, zugleich auch infolge Wasserbildung durch teilweise Zersetzung, verdünntere Lösungen aber müssen sich beim Erhitzen bis dahin konzentrieren. Diese Lösung selbst aber zeigt konstanten Siedepunkt bei 120° , wie eine hypothetische chemische Verbindung gleicher Zusammensetzung $\text{N}(\text{OH})_5$, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, daß ihre Zusammensetzung mit dem Drucke sich ändert. Weil Säure größerer Konzentration mit dem Wasserdampf der Luft unter Kondensation zu Tröpfchen — Bläschendampf — von Säure geringerer Tension sich vereinigt, so raucht solche Säure an der Luft. Ganz analog verhält sich Salzsäure. Das spez. Gewicht der reinen Salpetersäure von 100% HNO_3 ist bei 15° 1,52 und verringert sich mit der Konzentration, die durch „Spindeln“, d. h. mit dem Aräometer oder der Senkwage als Funktion der Dichte an der Hand einer empirischen Tabelle ermittelt wird.

Nitrate. Die Salze heißen Nitrate, sie zeigen die Einbasizität der Säure. Der Kalisalpeter KNO_3 wird durch doppelten Umsatz (Konversionssalpeter) aus Chilesalpeter mit Chlorkalium gewonnen, indem Natronsalpeter und Chlorkalium bis zur Sättigung in der Hitze gelöst wird. Hierbei scheidet sich Kochsalz aus, während dann beim Abkühlen sich fast reiner Kalisalpeter absetzt. Denn

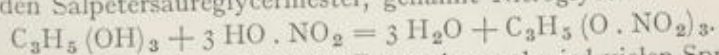
* Über Stereoisomerie vergl. namentlich Abschnitt IV.

Kochsalz, und ähnlich Chlorkalium, lösen sich in der Kälte nur etwas weniger als in der Hitze, und auch bei Natronsalpeter weicht das Verhalten nicht sehr davon ab, während die Löslichkeit des Kalisalpeters mit der Temperatur stark zunimmt. Kaliumnitrat dient wesentlich zur Herstellung von Schwarzpulver und Feuerwerk, da es nicht wie Natronsalpeter hygroskopisch ist. Das Schwarzpulver besteht aus Salpeter (ca. 70%), Schwefel und Kohle (zusammen 30%) und wird fast nur noch als Jagdpulver und zum Sprengen in Steinbrüchen benutzt, wo die Rauchbildung und die geringere Treibkraft im Vergleich zu modernen Sprengmitteln nicht sehr ins Gewicht fällt, oder wo geringe Brisanz erwünscht ist.

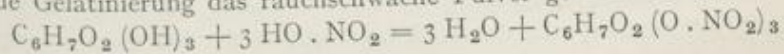
Ammoniumnitrat, aus Ammoniak und Salpetersäure gewonnen, ist ein wesentlicher Bestandteil nicht brisanter schlagwettersicherer Sprengstoffe, die also bei geringer Wärmeentwicklung viel Gas liefern mit geringer Flammenwirkung. Es bildet in ihnen den Sauerstoffträger, welcher die Oxydation brennbarer Stoffe bewirkt. Leider ist der durch diese Verwendung sehr wichtige Stoff recht hygroskopisch, und seine Mischungen brauchen besonderen Schutz gegen Feuchtigkeit.

Andere Nitrate werden wie allgemein die Salze aus der betreffenden Base und Säure dargestellt oder direkt aus den Metallen und der Salpetersäure, wobei die Metalle unter Reduktion der Säure zu Salpetrigsäure, Stickoxyd oder gar zu Ammoniak NH_3 sich primär in Oxyd verwandeln. Nur Gold wird nicht angegriffen, auch die Platinmetalle außer Palladium nur wenig, so daß das Silber dadurch vom Gold geschieden werden kann: „Scheidewasser“. Ist weniger als $\frac{1}{4}$ an Silber in der Goldlegierung, so wird dieses nicht mehr herausgelöst infolge seiner geringeren Konzentration in der Metallösung, die einen geringeren Lösungsdruck, ein edleres Verhalten bedingt, und der verdünnten Legierung muß daher bis zu $\frac{1}{4}$ an Silber (Quartation) hinzulegiert werden. Da Salpetersäure neben den Halogenwasserstoffsäuren, wie Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, zu den stärksten Säuren zählt, d. h. am stärksten ionisiert ist, so werden nur die Nitrate schwacher Basen, Eisennitrat, Platinnitrat, hydrolytisch gespalten unter Bildung unlöslicher basischer Verbindungen, wie $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{NO}_3$. Alle gesättigten Nitrate, irrtümlich auch neutrale genannt, sind löslich. Schwächere Säuren werden daher, wenn sie wenig dissoziiert oder unbeständig sind, flüchtig oder unlöslich, durch Salpetersäure aus ihren Salzen ausgetrieben, wie Kohlensäure, schweflige Säure, Kieselsäure.

Wie mit Basen Salze, so bilden die Säuren mit organischen, Alkohole genannten Verbindungen Ester unter Wasser austritt, z. B. mit dem Alkohol Glycerin den Salpetersäureglycerinester, genannt Nitroglycerin:



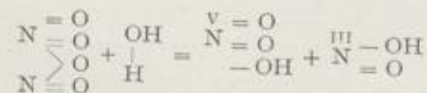
Es ist der wesentliche Bestandteil der Dynamite und wird vielen Sprengstoffen einverleibt. Analog bilden sich mit den Kohlehydrate genannten Alkoholen solche Ester: so entsteht aus Zellstoff (Baumwolle) die Nitrocellulose oder Schießbaumwolle, ebenfalls ein Sprengstoff, aus dem durch oberflächliche oder durchgreifende Gelatinierung das rauchschwache Pulver gewonnen wird:



Nitrocellulose ist auch die Grundlage des Collodiums, des brennbaren Celluloids und der Nitrokunstseide. Aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten entstehen mit Salpetersäure die wahren Nitroverbindungen, aus Benzol das Nitrobenzol, aus Toluol das Trinitrotoluol (technisch „Trotyl“ genannt), aus der Carbonsäure die Pikrinsäure, die beide als militärische Sprengstoffe zur Füllung von Granaten, Minen und Torpedos benutzt werden. Das bei allen diesen Prozessen entstehende Reaktionswasser wird durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure gebunden, um so während der Reaktion die Salpetersäure hochkonzentriert zu erhalten. Mit einem solchen Zusatz von Schwefelsäure wird die Salpetersäure in Eisenwagen transportfähig, weil wasserarme Salpetersäure Eisen nicht angreift, es „passiv“ macht, sehr wahrscheinlich infolge oberflächlicher Bildung einer dünnen säureunlöslichen wasserfreien Oxydschicht. Die Gelbfärbung von Kleiderstoffen und der Haut durch konzentrierte Salpetersäure ist der analogen Bildung von Nitroverbindungen zuzuschreiben. Für die Darstellung von Farbstoffen haben diese Nitroverbindungen ebenfalls große Bedeutung. Etwa 25 000 Doppelzentner beträgt dazu der Verlust, der jährlich bei der Benutzung der Salpetersäure als Katalysator zur Darstellung von Schwefelsäure im Bleikammerprozeß zu ersetzen ist.

Nitrite. Aus Nitraten stellt man durch Glühen die Nitrite dar, Salze der Salpetrigsäure, am besten aus Natriumnitrat unter Zusatz von reduzierenden Substanzen, z. B. Blei oder Kohle, das Natriumnitrit NaNO_2 . Die Säure des Salzes, HNO_2 , ist nur in verdünnter wäßriger Lösung beständig und leicht zersetzlich. Sie dient in der Farbstoffindustrie, um aus Anilinen die Azofarbstoffe zu erzeugen. Nitrit findet sich als Ammonsalz im Trinkwasser, in welchem Fäulnis von Eiweiß statthatte, so daß dies der Hygieniker als Anzeichen solcher Prozesse betrachtet und durch eine scharfe Farbreaktion nachzuweisen pflegt, die auf Bildung eines Azofarbstoffs beruht, und im Liter noch $\frac{1}{100}$ mg zu erkennen gestattet.

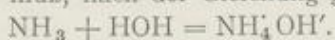
Die Anhydride der Salpetersäure und Salpetrigsäure entstehen durch wasserentziehende Mittel aus den Säuren. Das Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 ist unterhalb -2° eine indigblaue Flüssigkeit. Ein gemischtes Anhydrid beider ist N_2O_4 (s. oben), das deshalb mit Wasser ein Gemisch beider Säuren gibt. Daraus folgert man die Atombindung im Molekül der beiden Säuren, ihre Konstitution oder Struktur:



Ammoniak NH_3 ist ein Gas von eigentümlichem beklemmenden Geruch. Es löst sich sehr stark in Wasser (Salmiakgeist) und zwar unter Erwärmung, so daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit geringer wird, auch die Lösungen niedriger sieden als Wasser. Bei der Lösung tritt Volumenvermehrung ein, die Lösungen haben also geringeres spez. Gew. als Wasser, bis zu 0,87 herunter, mit etwa 40% Ammoniak; mit der Senkwage und an der Hand einer empirischen

Tabelle ist ihr Gehalt an Ammoniak bestimmbar. Der Nachweis von Ammoniak im Trinkwasser macht als Anzeichen eines Fäulnisherd, gleich dem von Nitrit, das Wasser hygienisch verdächtig.

Die Lösung verhält sich wie eine schwache Base, weshalb man OH-Ionen Ammoniakalze. in der Lösung annehmen muß, nach der Gleichung gebildet:

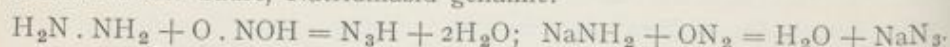


Die Lösung bildet auch Salze mit Säuren, die als Kation NH_4 enthalten: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$, und man bezeichnet daher dieses zusammengesetzte Kation, das sich wie ein metallisches verhält, als Ammonium. Seine Verbindungen sind isomorph und sehr ähnlich denen der Alkalimetalle Kalium, Rubidium, Cäsium. Sein Chlorid heißt Salmiak, weil es als sal ammoniacum früher auf der Oase des Jupiter Ammon (Siwa) gewonnen wurde, entstanden durch Verbrennung, sowie durch faulende Gärung von Exkrementen von Tieren (Kamelmist), welche Ammoniakderivate, Kochsalz und Eiweiß enthalten. Man kann das Ammonium zwar nicht frei, wohl aber in metallischer Legierung mit Quecksilber, als Amalgam, erhalten, wenn man konzentrierte Salmiaklösung auf Natriumamalgam einwirken läßt. Die weiche metallische unbeständige Masse bläht sich durch Entwicklung von Ammoniak und Wasserstoffgas infolge Zersetzung sehr stark auf, bis reines Quecksilber zurückbleibt. Das Sulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dient in der Landwirtschaft als Stickstoffdünger. Seine Hauptmenge wird bisher noch gewonnen als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation der Steinkohle, aus deren Gasprodukten nach der Teerabscheidung sowohl im Gaswasser wie im Gaswäscher mit Schwefelsäure etwa 4 bis 5 g Ammoniumsulfat aus einem Kilogramm Kohle gewonnen werden können. Der Stickstoff der Kohle entstammt dem Eiweiß der ursprünglichen Pflanze.

Die Darstellung von gasförmigem Ammoniak erfolgt aus den Salzen durch Erhitzen mit einer stärkeren und beständigen „fixen“ Base wie Kalk, durch welche die schwache Base NH_4OH gebildet, und weil sie nur in Lösung beständig ist, unter Verflüchtigung von Ammoniak und Wasser zersetzt wird: $\text{CaO} + 2 \text{NH}_4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NH}_3$. Ammoniak ist schon unterhalb -32° unter gewöhnlichem Drucke flüssig und daher bei gewöhnlicher Temperatur leicht, schon mit 8 atm. Druck zu verflüssigen. Die Verdampfungswärme ist sehr groß, 320 Cal bei -10° , so daß seine wechselweise Verflüssigung und Verdampfung, wie die von Schwefligsäure, Kohlensäure oder Luft, sehr viel in modernen Kältemaschinen zur künstlichen Eiserzeugung benutzt wird. Mit Hilfe eines Katalysators — Platin — läßt sich Ammoniak bei schwachem Erwärmen mit Luft zu Salpetersäure oxydieren. Beim Glühen wirkt Ammoniak reduzierend unter Stickstoffbildung. Salmiak, der beim starken Erhitzen zu Ammoniak und Salzsäure dissoziiert, dient beim Löten daher zur Erzeugung einer reinen Metallschicht durch Reduktion der Rostdecke. Ein anderes leicht flüchtiges Salz, das Ammonkarbonat, das nach seiner früheren Gewinnung den Handelsnamen Hirschhornsalz trägt, dient als Backpulver zum Teigtreiben anstatt der kohlenäureliefernden Hefe oder des Sauerteigs. Als flüchtige schwache Base löst Ammoniak Fett, ohne das Gewebe von Stoffen zu zerstören, löst auch

Metalloxyde, wie das des Kupfers, zu Metallammoniakkomplexen und dient daher als Fleckmittel und zur Metallreinigung. Aus Ammoniak entsteht durch metallisches Natrium beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung Natriumamid NaNH_2 , das seit kurzem zur Herstellung von Indigo gebraucht wird.

In anderem Verhältnis als im Ammoniak NH_3 ist Wasserstoff und Stickstoff gebunden im Hydrazin N_2H_4 und in der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H (Curtius), während gleichzeitig noch Sauerstoff mit den Elementen des Ammoniaks gebunden ist im Hydroxylamin NH_2OH (Lossen). Hydrazin ist eine Flüssigkeit, ähnelt dem Ammoniak und bildet wie dieses mit Wasser eine Base, mit Säuren Salze. Das Chlorid läßt sich aus Ammoniak und Chlor gewinnen (Raschig): $2 \text{NH}_3 + 2 \text{Cl} = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl} + \text{HCl}$. Es hat stark reduzierende Eigenschaften, so daß es aus Salzen des Kupfers, Silbers und ähnlich edler Metalle das Metall abscheidet. Aus Hydrazin und Salpetersäure entsteht Stickstoffwasserstoffsäure, ebenso aus Natriumamid und Lachgas das Salz dieser Säure, Natriumazid genannt:



Anders als Ammoniak ist Stickstoffwasserstoff eine endotherme Verbindung. Die Schwermetallsalze sind daher Explosivstoffe und zwar ganz besonders brisante, so daß das Bleisalz als Initialzünder Verwendung findet, d. h. zum Detonieren von Sprengstoffen, ähnlich wie das Knallquecksilber. Die freie Säure N_3H ist ebenfalls hochexplosiv und sehr empfindlich, ihre wäßrige Lösung ist der Salzsäure im Verhalten sehr ähnlich und bildet wie diese ein unlösliches Blei-, Silber- und Merkursalz; große Kristalle des löslichen Merkursalzes explodieren freiwillig beim Erkalten der kristallisierenden Lösung. Ob die Konstitutionsformel $\text{N}-\text{N}-\text{H}$ oder $\text{N} \equiv \text{N} = \text{NH}$ ist, steht noch dahin.

Die I. Gruppe der Elemente des periodischen Systems

umfaßt die Alkalimetalle und die Kupfergruppe. Jene sind durchweg einwertig, mehrwertig in Verbindungen, die nur in Lösung beständig sind; die letzte Gruppe kann auch zweiwertig sein im Kupfer, dreiwertig im Gold. Durch den Isomorphismus der Silberverbindungen mit den Natriumverbindungen zeigt sich noch die Zugehörigkeit der Metalle zur gleichen Gruppe, die sonst einander wenig ähnlich sind.

Alkalimetalle.

Zu den Alkalimetallen zählen Lithium und Natrium einerseits, Kalium, Rubidium und Cäsium andererseits, so daß die Metalle jeder der beiden Gruppen untereinander ähnliche und in ihren Verbindungen isomorphe Glieder aufweisen. Im Lithium sind die Eigenschaften der Alkalimetalle noch nicht völlig ausgeprägt, es ähnelt mehr Metallen der zweiten Gruppe, den alkalischen Erden. Es ist selten, ist Bestandteil eines besonderen Glimmers, des Lepidoliths, und charakterisiert durch die flamingorote Färbung, welche seine in der Hitze flüchtigen Verbindungen der Flamme erteilen. Das Spektrum enthält demgemäß wesentliche Linien im roten Teil. Natriumverbindungen

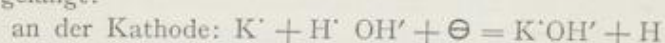
färben die Flamme gelb, charakteristisch sind die zwei gelben fast zusammenfallenden Linien, als inverse Fraunhofersche D-Linie im Spektrum des glühenden Sonnenkerns bekannt, die durch Absorption von der natriumhaltigen kälteren Chromosphäre der Sonne dunkel erscheint. Kaliumverbindungen färben die Flamme rotviolett, aus rotem und violetter Licht bestehend, Rubidium- und Cäsiumverbindungen ähnlich, doch sendet Rubidium mehr rotes Licht aus, Cäsium dagegen zeigt neben orange besondere blaue Spektrallinien, was ihre Namen schuf. Die Flammenfärbung ist wahrscheinlich bedingt durch das Metall, doch läßt sich auch das Spektrum des Oxyds und auch des Haloids (Chlorids) in der Flamme erhalten. Nicht flüchtige Verbindungen sind für die Spektralanalyse zuvor in flüchtige überzuführen, am einfachsten in Chloride. Die Spektralanalyse ist so empfindlich, daß sie noch eben $0,3 \cdot 10^{-6}$ (0,3 Milliontel) mg Natrium anzuzeigen vermag. Die Lage der charakteristischen Linien wird durch die Wellenlänge des betreffenden Lichts in 10^{-7} mm ausgedrückt und als Ängströmeinheiten = Å bezeichnet, wobei der sichtbare Spektralteil zwischen 7500 bis 4000 Å liegt.

Die Darstellung des Lithiums geschieht durch Elektrolyse des Chlorids. Beim Natrium, das große technische Verwendung findet, und den übrigen, die ebenfalls wie dieses bei der hohen Schmelztemperatur der Chloride sich verflüchtigen, durch Elektrolyse des Hydroxyds, also beispielsweise des Natriumhydroxyds: NaOH. Wesentlich preiswerter, aber technisch noch nicht genügend erprobt, ist die elektrolytische Darstellung des Metalls aus Steinsalz durch Zumischung einer den Schmelzpunkt des Chlorids erniedrigenden Substanz wie Natriumhydroxyd oder Fluornatrium. Die Metalle sehen silberglänzend aus und sind weich und zäh; ihr Schmelzpunkt liegt um so tiefer, je höher ihr Atomgewicht ist, Cäsium schmilzt also am niedrigsten bei 27° , Lithium bei 180° ; ihr Dampf hat schön blaugrüne Farbe. Rubidium und Cäsium verhalten sich vollkommen und nur quantitativ abgestuft wie Kalium, mit dem zusammen sie sich in geringen Mengen in Steinsalzlager finden (Bunsen).

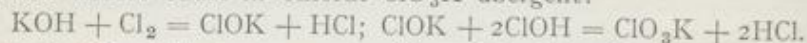
Die Abraumsalze der in Staßfurt und in weiterem Umkreis davon aufgefundenen Salzlager sind die Hauptquelle aller Kalisalze, von denen Sylvit (KCl), Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) auf Chlorkalium, Kainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und Schönit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) auf Kaliumsulfat verarbeitet werden, aus denen beiden die Kaliumverbindungen darzustellen sind; analog die Natriumverbindungen aus Steinsalz oder den Salzsolen nach ihrem Eindunsten auf Gradierwerken bis zum gewissen Sättigungs-, „Grad“ und durch schließliches Absieden. Außer den genannten Doppelsalzen ergibt sich aus der Variation von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium als Sulfat und Chlorid mit wechselnden Mengen Kristallwasser eine große Anzahl weiterer Salze (Astrakanit, Leonit, Glaserit, Schönit, Syngenit u. v. a.). Ihre Löslichkeit in Abhängigkeit von derjenigen der anderen Salze bei verschiedenen Temperaturen und ihre gemeinsame Existenzfähigkeit sowie der Vergleich mit dem natürlichen Staßfurter Vorkommen hat auf die geologischen Bedingungen der Bildung dieser Abraumsalze — Temperatur, Konzentration — schließen lassen (van't Hoff).

Kochsalz ist im Blutplasma des tierischen Körpers notwendiger Bestandteil. Das natürliche Kochsalz ist oft rot durch Eisenglimmer; absichtlich wird es ebenfalls durch Eisenoxyd rot gefärbt, oft auch durch andere Zusätze (Natriumsulfat usw.) „denaturiert“, wenn es als steuerfreies Salz anderen Zwecken dienen und zum Genuß ungeeignet werden soll. Die Färbung des natürlichen blauen Salzes ist noch immer nicht sicher aufgeklärt, doch hat ihre Deutung durch fast dilut verteiltes metallisches Natrium oder ein metallähnliches Subhaloid, die im Erdinnern auf den Kristallspalten durch Strahlen radioaktiver Substanz entstanden sein könnten, viel Bestechendes.

Zur Erzeugung von Chlorkalium wird beispielsweise Carnallit bei 176° geschmolzen, wobei sich Chlorkalium abscheidet, Chlormagnesium in Lösung bleibt, oder es wird in heißem Wasser bis zur Sättigung gelöst, worauf beim Erkalten der Lösung Chlorkalium reichlich ausfällt. Aus wäßriger Chlorkaliumlösung gewinnt man elektrolytisch Kalilauge, ebenso wie Natronlauge aus Kochsalzlösung, die Typen starker, d. h. weitgehend dissoziierter Basen. Dabei wird das H-Ion des Wassers entladen und als Gas neben Chlor entwickelt, das anodisch zur Entladung gelangt:



Durch ein Diaphragma werden beide Produkte getrennt erhalten, ohne ein solches bildet sich Hypochlorit ClOK oder Bleichlauge, die durch wenig unterchlorige oder andere Säure in Chlorat ClO₃K übergeht:



Als Anode dient Graphit oder der unangreifbare künstliche Magnetit Fe₃O₄. Das Diaphragma wird im Glockenverfahren durch eine Glocke rings um die Anode ersetzt, welche die Durchmischung hindert, oder durch eine Quecksilberkathode, welche die Abscheidung des Metalls in Gestalt von Amalgam ermöglicht, das durch darauffolgende Zersetzung mit Wasser unter Rückbildung von Quecksilber und unter Wasserstoffentwicklung die Lauge liefert (Kastner-Kellner).

Ätzalkalien.

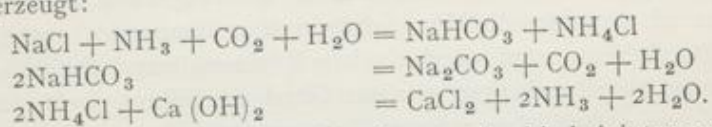
Natriumhydroxyd oder Ätznatron und Kaliumhydroxyd oder Ätzkali dienen zur Neutralisation von Säuren und zur Verseifung von Fetten, das sind Fettsäureverbindungen des Glycerins, wobei sich Seife als fettsaures Natron — Kernseife — bzw. fettsaures Kali, sogen. Schmierseife — bildet neben Glycerin in der Unterlauge. Die Handelsform beider Alkalien sind Blöcke, Stangen oder Blättchen. Wie bei allen zerfließlichen Substanzen hat ihre gesättigte Lösung niedrigeren Wasserdampfdruck als er gewöhnlich in der Atmosphäre herrscht. Durch die Kohlensäure der Luft wird zerflossenes Natron infolge Karbonatbildung (Soda) bald wieder fest, nicht aber Kali, da das gebildete Kaliumkarbonat K₂CO₃, die Pottasche, ebenfalls zerfließlich ist.

Durch Elektrolyse geschmolzenen Alkalis in Eisengefäßen erhält man die Metalle an den Eisenelektroden. Heftig zersetzen sie Wasser, so daß durch Kalium hierbei sich der Wasserstoff von selbst stets entzündet, bei Natrium nur, wenn man die Abkühlung des reagierenden Metalls hindert, z. B. durch Unterlegen von Fließpapier in der Wasserschale. Die Metalle müssen daher

unter Ausschluß von Wasserdampf, also in geschlossenem Gefäß oder unter Petroleum aufbewahrt werden. Natrium dient als Reduktionsmittel in der organischen Chemie, sei es als Metall oder nach seiner Umwandlung durch Ammoniak in Natriumamid, zwecks Wasser- oder Halogenentziehung in der Synthese, z. B. bei der Indigobereitung, auch bei der Gewinnung von Cyan-natrium. Eine Legierung von Kalium und Natrium ist flüssig, weil stets der Schmelzpunkt einer Substanz durch einfache Auflösung einer anderen in ihr erniedrigt wird und reines Kalium bereits bei $62,5^{\circ}$ schmilzt.

Durch direkte Oxydation mit Luft — Autoxydation — entsteht aus Natrium das als Bleichmittel anstatt Hydroperoxyd viel benutzte Natriumperoxyd Na_2O_2 , ein Salz des H_2O_2 ; aus Kalium dagegen entsteht das Tetroxyd K_2O_4 , das sich auch aus Ozon und Kali in kleinen Mengen bildet.

Soda, Na_2CO_3 , gewinnt man aus Kochsalz nach dem Verfahren von ^{Soda} Solvay durch Einwirkung von Kohlensäure und Ammoniak, wodurch sich schwerlösliches Primärkarbonat zuerst bildet, das ist doppelkohlensaures Natron NaHCO_3 , das durch Erhitzen in wasserfreie, „calcinierte“ Soda übergeht. Der gebildete Salmiak wird durch Kalk zu Ammoniakgas regeneriert, das immer wieder benutzt wird, so daß die Fabrikation als natürliche Rohprodukte nur Salz, Kohle und Kalk bedarf, nur leichtlösliches Chlorcalcium als Abfall erzeugt:

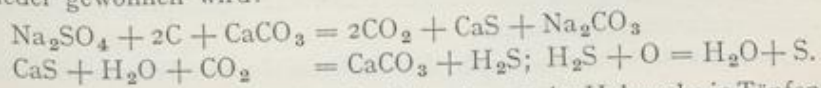


Das primäre Carbonat oder Natriumbicarbonat, das hierbei intermediär entsteht, wirkt chemisch wie ein ganz schwaches Alkali durch hydrolytische Spaltung und wird auch medizinisch, so bei Überschuß an Magensäure, benutzt. Kristallsoda enthält als Gewichtsballast fast die doppelte Menge des Natriumcarbonats an Wasser.

Nach dem alten Leblanc-Verfahren aus der Zeit der Kontinental-sperre, das jetzt nur noch in England, der als Nebenprodukt gebildeten Salzsäure wegen, in Deutschland kaum mehr Anwendung findet, wird Soda aus Natriumsulfat gewonnen, das auch zur Glasfabrikation dient und aus Steinsalz und Schwefelsäure oder aus brikettiertem Salz durch Schwefligsäure, Luft und Wasserdampf neben Salzsäure entsteht (Hargreaves):



Durch Reduktion beim Glühen mit Kohle geht es in Gegenwart von Kalkstein über in Soda und unlösliches Schwefelcalcium, dessen Schwefel durch Einleiten von Kohlensäure und Verbrennen des entstandenen Schwefelwasserstoffs wieder gewonnen wird:



Pottasche, K_2CO_3 , die früher durch Auslaugen der Holzasche in Töpfen gewonnen wurde, läßt sich analog wie Soda aus Chlorkalium darstellen, wird aber

technisch aus Carnallit oder Chlorkalium und Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ durch Kohlensäure unter Druck gewonnen, wobei sich zuerst ein primäres Doppelsalz $KHMg(CO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ bildet, das mit Wasser zerlegt wird zu unlöslichem Magnesiumcarbonat und gelöster Pottasche. Soda und Pottasche sind als Salze der schwachen und flüchtigen Kohlensäure das Ausgangsmaterial anderer Natrium-, bzw. Kaliumsalze.

Die Elemente der Kupfergruppe, Kupfer, Silber und Gold, zählen im Gegensatz zu den Alkalimetallen zu den Schwermetallen und zwar zu den edlen. Gold ist das edelste Metall, es ist direkter Oxydation durch Sauerstoff unfähig. Kupfer dagegen bildet in feiner Verteilung oder auch in Stücken bei höherer Temperatur karminrotes Kupferoxydul Cu_2O , das erst bei Überschuß an Sauerstoff zu schwarzem Kupferoxyd CuO wird. Bei 1000° ist Kupferoxyd in Sauerstoff nicht mehr beständig, es spaltet sich vielmehr in Kupferoxydul und Sauerstoff, bildet sich daher nur unterhalb dieser Temperatur, während Silberoxyd schon oberhalb 250° in Silber und Sauerstoff zerfällt. Oberhalb des Schmelzpunktes wird daher der Sauerstoff von flüssigem Silber nicht chemisch gebunden, sondern nur gelöst, so daß er beim Erstarren wieder unter „Spratzen“ entweicht. Silber ist nur in ganz besonders fein verteilter Form in Luft autoxydierbar, noch schwerer als Platin, und sogenanntes oxydiertes oder Tulasilber ist nur von dunklem Schwefelsilber überzogen, enthält also kein Oxyd. Durch Wasserstoff werden solche Edelmetalloxyde freiwillig und unter Erglühen zu Metall reduziert, wie das Oxyd des Silbers, Golds, Platins, und es bedarf nur anfänglicher geringer Temperatursteigerung zur Beschleunigung dieses Vorgangs beim Kupferoxyd. An der Luft oxydiert sich Kupfer nur oberflächlich unter Bildung eines basischen Carbonats, der Bronzepatina, die vor weiterem Rosten schützt. Die moderne falsche Patina ist durch Bildung von basischem Kupfersulfat bedingt infolge Schwefligsäuregehalts der Stadtluft aus den Industrierauchgasen verbrannter Kohle. Bei Gegenwart von Säuren wird die Oxydation des Kupfers durch Salzbildung begünstigt, besonders bilden organische Fruchtsäuren komplexe lösliche Kupfersalze, die grün gefärbt und auch giftig sind (Grünspan), wenn zwar die Gefahr einer Vergiftung beim Kochen mit Kupfergefäßen stark überschätzt wird. Das Färben von Nahrungsmitteln mit Grünspan durch Kupfersalze ist jedenfalls nicht erlaubt. Viel feuriger und schöner wird der Grünspan durch Kombination mit arsenigsaurem Kupfer, welches Doppelsalz als Schweinfurter Grün oder Brillantgrün früher viel verwendet wurde, jetzt aber zumeist durch grüne Teerfarbstoffe ersetzt ist, zumal da es wegen seiner hohen Giftigkeit nur beschränkte Verwendung finden darf. Flüchtige Kupferverbindungen, z. B. Kupferchlorid, färben die Flamme grün und werden daher für Leuchtkugeln und Grünfeuer in der Feuerwerkerei benutzt.

Kupfer. Die Leitfähigkeit von Kupfer für Elektrizität und Wärme wird nur durch die von Silber um kaum $\frac{1}{10}$ übertroffen, Kupfer leitet aber 10mal besser als Stahl, und diese Eigenschaft bedingt seine Hauptverwendung für elektrische

Leitungen. Als walz-, zieh-, hämmerbares und luftbeständiges Metall und der schönen charakteristischen Farbe wegen hat es auch sonst ausgedehnte Verwendung, auch in der chemischen Industrie, da es bei Luftausschluß gegen Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und namentlich schwache Säuren beständig ist. Besonders aber sind seine Legierungen wertvoll, die es gießbar machen und die leichter schmelzbar, fester und härter, oft auch zäh und dehnbar sind. Bronze und Glockenspeise enthält neben Kupfer noch Zinn, Rotguß und Messing haben weniger oder mehr Zink, Neusilber, Argentan, Alfenide, Britanniametall enthalten daneben Nickel, Deltametall Eisen und auch Zink, Stahlbronze noch Aluminium, die deutschen Nickelmünzen neben Kupfer 25% Nickel, die Kupfermünzen 4% Zinn und 1% Zink. Die Silbermünzen, ebenso wie die Goldmünzen, enthalten 10% Kupfer. Das Schmucksilber entspricht 880 Feinteilen Silber, also 12 Prozenten Kupfer, das beim Glühen oberflächlich sich allein oxydiert und durch Säure entfernt wird (Weißsieden). Mehr Kupfer beeinflußt die weiße Silberfarbe, die an sich immer einen Stich ins Rötliche zeigt.

Gold fühlt sich durch seine geringe spez. Wärme stets warm an. Hierdurch, ^{Gold} durch die schöne Farbe, seine Seltenheit und die hervorragend guten mechanischen Eigenschaften ist es als Schmuckmetall ausgezeichnet. Der Goldschmuck wird nach Karat ($= 4\frac{1}{6}$ cg) gehandelt, so daß 24karätiges als Feingold ($= 24 \times 4\frac{1}{6} = 100\%$) bezeichnet wird; im Edelsteinhandel ist ein Karat etwa 0,2 g. Der Feingehalt des Goldes wird annähernd und schnell durch Vergleich mit verschiedenen Legierungen beim Behandeln eines „Strichs“ auf dem Probierstein (Eisenoxyd) mit 60%iger Salpetersäure erkannt, indem Striche von Legierungen schneller oder langsamer dadurch verschwinden, Feingold aber unverändert bleibt.

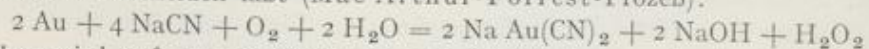
Silber- und Goldsalze dienen zu photographischen Zwecken. Das lichtempfindliche Bromsilber in der Gelatineschicht einer Trockenplatte wird im Licht spurenweise zu kolloidem Metall reduziert, das bei der folgenden „Entwicklung“ des Negativs mit einem Reduktionsmittel als Keim wirkt und an den gleichen Stellen die Reduktion des Bromsilbers zum Metall fortsetzt. Beim nachfolgenden „Fixieren“ wird das lichtempfindliche Bromsilber, das bei der Belichtung im Schatten des Bildkörpers war, von Natriumthiosulfat (Fixiernatron) fortgelöst. Beim Positivverfahren kann nunmehr an diesen Stellen allein das unter dem Negativ befindliche Bromsilberpapier vom Licht reduziert werden, an andern Stellen ist es durch das Silbermetall geschützt. Beim Fixieren des Papiers wird an diesen Stellen das Bromsilber entfernt und so das Positiv erzeugt. In einer Lösung von Goldsalz und ebenso Platinverbindungen, dem Tonbade, wird dieses edlere Metall von unedlerem Silber ausgeschieden und das Bild erhält dadurch den schönen Gold- oder Platinton.

Bei dem photographischen Prozeß wirkt kurzweiliges Licht, blaues, violette und ultraviolette am stärksten, aber dies ist nicht allgemein der Fall bei chemischen Lichtwirkungen, z. B. bei der pflanzlichen Stärkebildung ist gerade rotes und gelbes Licht wirksam.

Zum Versilbern oder Vergolden wird neben der selteneren Plattierung durch Aufwalzen fast ausschließlich der elektrolytische Überzug benutzt. Als Kathode dient der zu überziehende Gegenstand, als Anode eine Platte des Edelmetalls. Dabei wird als Elektrolyt der Komplex der Edelmetallsalze mit Cyankalium, das Kaliumgoldcyanür $K[Au(CN)_2]$ und Kaliumsilbercyanid $K[Ag(CN)_2]$ gewählt, weil diese Komplexe nur langsam das Gold und Silber als Ion abspalten gemäß dem durch Ionenentladung (Metallbildung) auftretenden Mangel, wodurch die Abscheidung langsam erfolgt und daher der Überzug sehr gleichmäßig wird. Analog geschieht die Vernicklung und Verkupferung. In der Galvanoplastik wird die durch Graphit leitend gemachte Form mit dem Metall stark überzogen, das dann als Negativmatrize für Positivreproduktionen der Form durch Elektrolyse dient. Die Versilberung des nicht leitenden Glases zu Spiegeln erfolgt durch Reduktion von Silbersalzen zu Metall mit Hydrazin oder organischen Reduktionsmitteln, wie Weinsäure, Traubenzucker oder Aldehyden. Die große Duktilität des Goldes macht es geeignet zur direkten Vergoldung mit ausgeschlagenem Metall (Blattgold), das sich so dünn schlagen läßt, daß es sogar lichtdurchlässig wird und zwar grünfarbig erscheint. Zum unechten „Versilbern“ wird Blattaluminium seiner größeren Farbbeständigkeit und Billigkeit wegen verwendet. „Goldbronze“ ist feingestampftes Messingmehl, „Silberbronze“ ist Aluminiumpulver.

Gewinnung
des Goldes.

Das Gold findet sich fast nur elementar in eisenschüssigem Quarz oder legiert mit Tellur, mit Silber (Elektron) oder Platinmetallen, spurenweise im Kupferkies, das Silber z. T. metallisch, teils in Verbindungen, als Chlorid (Hornsilber) oder als Sulfid im silberhaltigen Bleiglanz. Kupfer kommt metallisch und in Verbindungen vor, als Kupferkies, $CuFeS_2$, oder als das ihm ähnliche Buntkupfererz, das noch andere Metalle enthält, auch als basische Carbonate, grüner Malachit und als blaue Kupferlasur. Man gewinnt das Gold, dank seinem großen spez. Gewicht 19,3 — Silber hat nur 10,6, Kupfer 8,9 — durch Abschlämmen des viel leichteren zertrümmerten Gesteins oder der Flußgeschiebe (z. B. des Rheingolds) und „Seifen“, in denen es sich findet, und extrahiert die letzten Reste mit Quecksilber als Amalgam oder mit Alkalicyanid unter Luftzutritt. Infolge Komplexbildung zu löslichem Salz $NaAu(CN)_2$ vermag sich Gold an der Luft zu oxydieren und in Lösung zu gehen, aus der es elektrolytisch sich abscheiden läßt (Mac Arthur-Forrest-Prozeß):



Silber wird auf nassem Wege aus den Verbindungen durch unedle Metalle reduziert, wie Eisen, und dann zur Trennung von Eisen und anderen Verunreinigungen amalgamiert, oder mit Blei legiert und dies als schmelzendes Bleioxyd (Silberglätte) abgetrieben bis zum „Silberblick“. Silberarmes Blei, mit weniger als 1 bis 2%, wird angereichert durch Auskristallisieren von Bleikristallen bis zum sogen. eutektischen Gemisch mit etwa 2,5% Silber, oder durch Zusatz von Zink, welches das Silber, und ev. auch Gold, aus dem Blei viel reichlicher aufnimmt als das Blei. Der „Reichschaum“ wird abgeschöpft, sein Zink aber als Oxyd durch Glühen bei Gegenwart von Wasserdampf abgetrieben.

Von Gold wird das Silber getrennt durch Salpetersäure (Scheidewasser) oder heiße, konzentrierte Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt der drei Metalle ist nicht sehr verschieden: Gold 1064°, Kupfer 1057°, Silber 954°. Die schwefelhaltigen Kupfererze werden wie alle Sulfide durch Rösten an der Luft in Oxyde übergeführt, die nach Verschlacken des Eisenoxyds mit Kieselsäurezuschlägen durch Reduktion mit Kohle in der Glühhitze in Metall übergeführt werden, ebenso wie direkt das natürliche Rotkupfererz, Cu_2O , oder die basischen Kupfercarbonate Malachit und Lasur. Das sog. Schwarzkupfer wird dann als Anodenplatte in ein saures elektrolytisches Bad zur Raffination eingehängt und allein das edlere Kupfer an der Kathode rein abgeschieden. Die unedlen Metalle können aus stark saurer Lösung nicht niedergeschlagen werden, weil das Wasserstoffion hierbei mit geringerer Spannung als die unedlen Metalle, also vorher entladen wird.

Das Kupferion der Salze ist blaufarbig wie auch die kristallwasserhaltigen Verbindungen des Kupfers. Undissoziierte Verbindungen können aber andere Farben annehmen: so ist die Lösung von Kupferchlorid grün, ganz wasserfreies Kupfersulfat CuSO_4 weiß. Der Kupferkomplex mit Cyankalium $\text{Cu}(\text{CN})_2\text{K}$ ist farblos, der mit Ammoniak, z. B. im $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ tiefdunkelblau. Durch OH^- -Ion, also durch Laugen, entsteht mit dem Cupriion der Salze und analog bei Silber- und Goldsalzen das unlösliche Oxyd. Auch Kupferoxyd löst sich in Ammoniak mit dunkelblauer Farbe auf, und dieser Komplex — Schweizer-Reagenz — löst Cellulose auf, was zu ihrer Abtrennung von anderen Stoffen und zu ihrer Bestimmung, auch zur Darstellung von Kunstseide aus Cellulose dient. Kupferoxyd löst sich auch bei Gegenwart von Alkali unter Bildung ähnlich farbiger Komplexe in Weinsäure, Glycerin und anderen Stoffen mit alkoholischen OH^- -Gruppen, so daß Basen aus solchen Salzen kein Oxyd ausfallen. Durch Reduktionsmittel wird aus den alkalischen Kupferverbindungen (Fehlingsche Lösung) rotes Kupferoxydul gefällt, und diese Reaktion dient zum Nachweis und zur Bestimmung von Traubenzucker im Harn.

Das Kupfersulfat hat wie alle Sulfate zweiwertiger Schwermetalle den Namen Vitriol, von Eisenvitriol FeSO_4 sich herleitend, der früher Ausgang für die Darstellung von Oleum, „vitrioli“, der öligen rauchenden Schwefelsäure, war. Kupfervitriol kristallisiert triklin und ist nicht isomorph mit den monoklinen Vitriolen des Eisens, Zinks, Kobalts, Nickels, Mangans, hat auch nur 5 Mol. Kristallwasser, nicht wie jene anderen 7 Mol. Wasser. Es ist das Ausgangsmaterial anderer Verbindungen zweiwertigen Kupfers und wird verwendet als Gift gegen Parasiten und Schmarotzer an Obstpflanzen.

Die Verbindungen mit einwertigem Metall, die Oxydulverbindungen, werden aus Cuprooxyd Cu_2O hergestellt; die Halogenverbindungen sind unlöslich in Wasser, wie Kupferchlorür CuCl , aber löslich zu einem Komplex in Ammoniak. Einfache lösliche Salze sind kaum beständig. Das Cuproion zerfällt, ebenso wie das Ion des einwertigen Goldes, als Mittelstufe leicht unter Bildung der Außenstufen: $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$; $3\text{Au}^+ = \text{Au}^{3+} + 2\text{Au}$, indem sich Metall abscheidet. Dies wird bei Mittelstufen immer dann der Fall sein, wenn

Kupfer-
verbindungen.

bei der Bildung der höheren Stufe, also hier bei der Aufnahme des zweiten Chloratoms durch Kupferchlorür, mehr Energie frei wird als bei der Aufnahme des ersten, so daß die Bildung der höheren Stufe pro Äquivalent größeren Energieumsatz bedingt, als die der niedern, während dies sonst meist umgekehrt ist, und aus den beiden Seitenstufen freiwillig die mittlere entsteht:

$$2 \text{FeCl}_3 + \text{Fe} = 3 \text{FeCl}_2.$$

Silberverbindungen enthalten dagegen nur einwertiges Metall. Im Silber-subfluorid Ag_2F liegt eine der wenigen wohlcharakterisierten chemischen Verbindungen ungewöhnlich niedriger Valenz, eine sog. Subverbindung vor, deren komplexes Silber-Doppelatom einwertig ist; es bildet sich aus einer Lösung von Fluorsilber AgF und feinst verteiltem Silber in bronzeschillernden grünen Kristallen. Die übrigen Haloidverbindungen, Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber, sind unlöslich und lichtempfindlich unter Bildung violetter oder grauer Färbungen durch feinverteiltes Metall: es sind die photographischen Grundsubstanzen. Silberion bildet, wie das Kupfer- und Goldion, lösliche Komplexe mit Ammoniak, Cyankalium, Natriumthiosulfat u. a. Das lösliche Silbernitrat ist das Ausgangsmaterial anderer Silberverbindungen, es bildet Adsorptionsverbindungen mit Eiweiß, durch welches es bald zu schwarzem Silber reduziert wird, und dabei wird seine Salpetersäure langsam frei (Höllenstein) für Beizwirkung in der Wundmedizin.

Das leichtest zugängliche Salz des Goldes ist das zerfließliche Chlorid $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ oder $\text{H}(\text{AuCl}_4)$, das beim Verdunsten der Königswasserlösung zurückbleibt, und das kristallisierte Natriumsalz dieser komplexen Chlorgoldsäure, AuCl_4Na . Durch schwache Reduktionsmittel schon scheidet sich aus diesen Verbindungen das Metall ab, so durch Eisenvitriol, Oxalsäure und Wasserstoff. Vom einwertigen Ion sind nur Komplexe bekannt, wie das Kaliumgoldcyanür des Mac Arthur-Forrest-Prozesses der Goldextraktion.

Die zweite Gruppe des periodischen Systems enthält wieder eine Untergruppe der Leichtmetalle, die Elemente der alkalischen Erden, die den Alkalien entspricht, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, und eine der Schwermetalle, die Zinkgruppe mit Kadmium und Quecksilber, die der Kupfergruppe analog ist. Das Homologe mit dem größten Atomgewicht unter den Leichtmetallen dieser Gruppe ist das Radium, das einerseits die Eigenschaften des Baryums fortsetzt, andererseits durch seine besondere Strahlungsenergie so abweicht von allen anderen Elementen, daß es besonders behandelt werden soll. Auch hier nimmt die Basizität der Oxyde in der Gruppe der Leichtmetalle mit steigendem Atomgewicht zu, in der der Schwermetalle ab, die Dichte der Elemente steigt in beiden. Die ganze Gruppe ist typisch zweiwertig und ausschließlich, wenn die Subhaloide des Calciums, wie $(\text{CaCl})_x$, $(\text{CaF})_y$, deren Molekulargewichte unbekannt sind, ebenso wie die Merkuerverbindungen, z. B. $(\text{HgCl})_2$, durch Verdopplung des Mols sich zweiwertig einfügen lassen.

Zwei Elemente der Leichtmetallgruppe, Beryllium und Magnesium, unterscheiden sich stärker von den drei anderen, Calcium, Strontium, Baryum, die unter sich wieder vollkommen homolog erscheinen, wie das Kalium, Rubidium und Cäsium. Beryllium ähnelt aber mehr dem Aluminium der dritten Gruppe, wie auch das Lithium mehr dem Magnesium sich nähert, und das Magnesium wieder muß mehr als Anfangsglied der Zinkgruppe gelten denn als Erdalkalimetall, während doch das Natrium überaus ähnlich dem Kalium ist. Das Anfangsglied ist wieder ein seltenes Element, das wesentlich nur als Phenakit — Be_2SiO_4 —, ein farbloses Silikat des Berylliumoxyds, vorkommt und mit Aluminiumsilikat verbunden als farbloser Beryll, der durch Chromoxyd schön dunkelgrünfarbig als Smaragd, lichtgrün als Aquamarin ein geschätzter Edelstein ist. Beryllium ist als Element noch nicht ganz rein erhalten worden. Nach einer allgemeinen Methode, seltene wenig positive Metalle zu gewinnen, ist es darstellbar, nämlich aus dem leicht schmelzbaren Alkalidoppelfluorid durch das unedle Natriummetall, wie man auch Titan, Zirkon, Thor darstellt und früher auch Aluminium gewann; oder durch Reduktion des Oxyds, der Beryllerde, im Kohlenlichtbogen, wie das Aluminium z. Z. aus der Tonerde gewonnen wird, oder schließlich durch Elektrolyse des Haloids oder der leichteren Schmelzbarkeit willen eines Doppelchlorids. Auf diesem Wege gewinnt man Magnesium aus dem Carnallit und die Metalle der seltenen Erden. Calcium, Strontium und Baryummetall läßt sich ebenso darstellen nach Zusatz eines den Schmelzpunkt herabdrückenden anderen Haloidsalzes des gleichen oder eines positiveren Metalls, damit das zu gewinnende Metall im festen Zustande erhalten, sein Schmelzpunkt nicht überschritten wird. Die Verbrennung der leicht oxydierbaren Metalle an der Luft oder durch das Halogen der Anode hindert man durch gleichmäßiges Herausziehen der Kathode aus dem hoherhitzten Elektrolyten in dem Maße als sich Metall daran abscheidet, das nur eben noch die Schmelze berühren darf und dabei selbst wieder als leitende Elektrode dient.

Der Schmelzpunkt des Calciums liegt bei 800° , der des Magnesiums bei 750° , des Strontiums und des Baryums niedriger. Diese Elemente sehen wie die Alkalimetalle vollkommen metallisch aus und sind, wenn auch weniger als jene, immerhin gegen Oxydation empfindlich, Baryum am meisten, aber auch Strontium und Calcium, und daher dagegen zu schützen. Die flüchtigen Verbindungen des Calciums färben die Flamme orange, die des Strontiums scharlachrot, des Baryums lichtgrün, das Spektrum zeigt entsprechende Lichtlinien und Bänder, nur das des Strontiums hat neben roten Lichtarten noch eine charakteristische Linie im blauen Spektralteil.

Beryllium ist, wenn man vom Wasserstoff absieht, das Metall mit dem kleinsten Äquivalentgewicht, 4,5, das es in präparativer Hinsicht chemisch wertvoll machen könnte, da man mit $4\frac{1}{2}$ kg beispielsweise 200 kg Quecksilber, nämlich das Äquivalentgewicht, aus seinen Oxydulverbindungen (z. B. HgCl) abscheiden kann. Es ist, wie zu erwarten, weit beständiger gegen Oxydation durch Luft und Wasserdampf als Magnesium, dessen Verwendungsfähigkeit durch diese Empfindlichkeit trotz seiner bemerkenswert geringen Dichte (1,75) nur

gering ist. Magnesium dient durch die starke Lichtentwicklung beim Verbrennen, besonders in Mischung mit starken Oxydationsmitteln, wie Kaliumchlorat, Baryumsuperoxyd oder Kaliumpermanganat, zur photographisch benutzten Blitzlichterzeugung. Das metallische Calcium nimmt reichlich Wasserstoff auf, wahrscheinlich zu einer chemischen Verbindung CaH_2 , die sich mit Wasser unter Abgabe der doppelten Wasserstoffmenge zersetzt und daher für Luftschiffahrtzwecke Anwendung findet: $\text{CaH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{H}_2$. Die anderen Leichtmetalle dieser Gruppe haben als solche noch keine technische Anwendung gefunden.

Baryum findet sich nicht sehr häufig in der Natur, meist als Sulfat (Schwerspat), eines der wenigst löslichen Salze, seltener als Carbonat (Witherit). In gleicher Verbindung, nur noch viel seltener, findet sich Strontium als Cölestin bzw. Strontianit. Aus ihnen lassen sich die löslichen Nitratre und Chloride leicht gewinnen, die zur Erzeugung von Grün- bzw. von Rotfeuer in der Feuerwerkerei dienen, auch zur Darstellung von gefälltem Baryumsulfat, das als wenig deckkräftige geringwertige aber sehr beständige Malerfarbe (Permanentweiß) verwendet wird.

Calcium-
verbindungen.

Gips.

Am meisten verbreitet ist das Calcium, das isomorph mit den entsprechenden Strontium- und Baryumverbindungen als wasserfreies Sulfat (Anhydrit) und Carbonat (Arragonit) vorkommt und als Silikat (im Anorthitfeldspat) große Verbreitung hat. Das wasserhaltige natürliche Sulfat — $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ — ist der Gips oder Marienglas, Alabaster, der sein Wasser beim Erhitzen oberhalb 107° abgibt — „Gipskochen“ — und in die unbeständigeren und daher löslicheren wasserärmeren Modifikationen übergeht, das Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (Stuckgips) und das Anhydrit. Mit Wasser gehen sie wieder in das beständigere und daher weniger lösliche Hydrat über, wodurch bei richtig bemessenem Wasserzusatz dieses vollständig zu den ineinandergreifenden verfilzten Nadeln des Gipses gebunden wird, die Masse also erstarrt und erhärtet. Oberhalb 120° , schnell bei 160° , bildet sich aus Gips die als Mineral Anhydrit genannte wasserfreie Substanz, die praktisch nicht mehr mit Wasser fest wird oder „abbindet“ (totgebrannter Gips).

In der Regel kristallisieren die wasserreicheren Hydrate aus ihrer Lösung bei niedriger, die wasserarmen bei höherer Temperatur, weil die Salzlösungen meist konzentrierter werden beim Erwärmen, also relativ niedrigere Dampftensionen haben und daher nur im Gleichgewicht mit wasserarmen Hydraten sein können. In dem verdunsteten Wasserbecken der Staffurter Salzlager entstand trotz der niedrigen Temperatur der wasserarme Anhydrit anstatt Gips, und zwar infolge großer Konzentration der gesättigten Salzlauge durch die leicht löslichen Magnesium- und Natriumsalze. Der Stuckgips findet für Bauzwecke (Gipsdielen, -wände) und bildnerisch, sowie in der Chirurgie Verwendung.

Eine andere Modifikation kohlen-sauren Kalks als der Arragonit ist die des hexagonalen Kalkspates, der rein als Doppelspat vorkommt und wegen seiner starken Doppelbrechung zur Erzeugung polarisierten Lichts gebraucht wird. Er entsteht aus dem unbeständigen Arragonit durch Umwandlung, in krypto-

kristalliner Form als Marmor, Kreide, Kalkstein, Korallen, Perlen, Muscheln, in Höhlen als Tropfstein. Beim Calciumcarbonat liegt also Dimorphismus vor, und zwar nicht Enantiotropie, sondern Monotropie, weil nicht auch umgekehrt Kalkspat in Arragonit überführbar ist. Offenbar ist die Umwandlungstemperatur, oberhalb deren Arragonit beständig, Kalkspat unbeständig ist, dieser in jenen sich daher umwandeln müßte, so hoch, daß sich zuvor der kohlen saure Kalk zersetzt. Bei 800° kann diese Dissoziation technisch mit Kalkstein ausgeführt werden (Kalkbrennen), wodurch sich gebrannter Kalk bildet, und die Tension der entweichenden Kohlensäure die einer Atmosphäre überschreitet: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$. Praktisch geht es leichter, indem die Flammgase des Kalk-Ringofens den Partialdruck der Kohlensäure sehr niedrig halten, der vom Kalkstein schon bei niedrigerer Ofentemperatur, bei 600°, überschritten wird.

Auf Zusatz von Wasser bildet sich aus gebranntem Kalk das Hydroxyd, Ca(OH)_2 , was mit so starker Entwicklung von Hydratationswärme verknüpft ist, daß das überschüssige Wasser siedet und verdampft (Ablöschen des Kalks). Im Gegensatz zu reinem „fettem“ Kalk sintert ein unreiner Kalkstein durch Verunreinigung mit Magnesia MgO schlackenartig (Magerkalk) beim Brennen und bindet nur langsam das Wasser ab. Der gelöschte Kalk findet als billigste starke zweiwertige Base technische Verwendung. Er löst sich ein wenig in Wasser auf (Kalkwasser) und dient dann in der Medizin und zum Nachweis von Kohlensäure, welche damit den unlöslichen kohlen sauren Kalk, also eine Trübung erzeugt. Wesentlich löslicher ist Baryt oder Baryumhydroxyd Ba(OH)_2 , das für den gleichen Zweck benutzt wird, Strontian steht in der Mitte. Die Ausdrücke Kalk, Strontian, Baryt und Magnesia oder Bittererde entstammen älterer Zeit, wie Kali und Natron für die entsprechenden Basen der Alkalien. Man hielt sie bekanntlich früher für Elemente.

Der gelöschte Kalk findet größte Verwendung im Mörtel, seinem Gemenge mit Sand, um ihn porös und aufnahmefähig für Kohlensäure zu machen, die das Erhärten des Mörtels unter Bildung von Calciumcarbonat herbeiführt. Die porösen Bausteine werden zuvor gefeuchtet, um gelösten Kalk aufzunehmen und so eine kontinuierliche Verbindung zwischen den Steinen nach dem Übergang in Calciumcarbonat herbeizuführen. Von brennenden Koksöfen wird in Neubauten zur Beschleunigung des Vorgangs oftmals die dazu nötige Kohlensäure beschafft, die andernfalls später durch die ausgeatmete Luft der Baubewohner geliefert wird. Kann das hierbei entstehende Wasser unter der Wandbekleidung nicht verdunsten, so zeigen sich die Folgen feuchter Wohnräume: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Durch überschüssige Kohlensäure, wie sie die Bäche und Flüsse enthalten, wird das natürliche unlösliche Calciumcarbonat in lösliches Primärkarbonat $\text{Ca(HCO}_3)_2$ übergeführt, welches das Wasser zusammen mit gelöstem Gips „hart“ macht. Durch Organismen wird dem Wasser der Kalk für Schalen- und Knochenbildung entzogen und so der Kohlenstoff der Landorganismen auf dem Weg über die Secorganismen in die Kalkgebirge des Meeres übergeführt.

Das Chlorid des Calciums ist wasserfrei sehr hygroskopisch und dient daher als vorzügliches Trockenmittel, da es mit Feuchtigkeit in kristallwasserhaltiges Salz und schließlich in Lösung übergeht wie das wasserhaltige Chlorcalcium. Ähnlich zerfließlich ist Chlormagnesium, dessen konz. Lösung zum „Ölen“ des Fadens in Spinnereien benutzt wird. Auch zum Feuchten der Straßen hat man es verwendet.

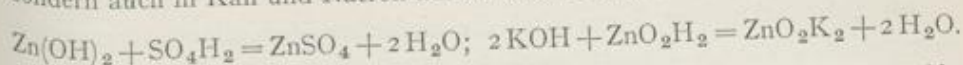
Auch Magnesium findet sich sehr reichlich in der Natur als Silikat — Olivin, Speckstein, Meerschaum, Serpentin, Asbest, schwarzer Biotitglimmer — und in den Staßfurter Abraumsalzen und anderen Kalisalzlagern als lösliches Chlorid oder Sulfat (Kieserit) und besonders als deren Doppelsalze mit Alkalien (Carnallit, Kainit, Polyhalit, Schönit), auch als Carbonat (Magnesit) und Doppelcarbonat mit Kalk (Dolomit), und in natürlichen Bitterwässern als Magnesiumsulfat (Bittersalz), das mit 7 Mol. Wasser kristallisiert und isomorph mit den Vitriolen ist. Das Ion des Magnesiums schmeckt bitter und wird als Sulfat wegen seiner milden physiologischen Wirkung auf den Darm medizinisch verwendet.

Zinkgruppe. Zink und Cadmium sind einander sehr ähnlich und zeigen die abgestuften physikalischen und chemischen Eigenschaften des Magnesiums. Quecksilber steht, wie auch das Gold, etwas gesondert, es ist das edelste Metall dieser Gruppe. Sie sind leicht schmelzbar, Zink bei 433°, Cadmium bei 315°, Quecksilber bei — 39,4°, und leicht zu verdampfen, so daß aus ihrer Dampfdichte das relative Molekulargewicht der Elemente sich bestimmen ließ, das sich als einatomig erwies. Cadmium begleitet in sehr geringen Mengen das Zink, das als Silikat (Galmei), als Carbonat (Edelgalmei) und als Sulfid (Blende) vorkommt, während das edle Quecksilber außer dem wichtigsten sulfidischen Vorkommen im Zinnober HgS sich nur als Chlorür und Oxychlorid, sowie als Metall (auch in amalgamiertem Zustand) findet, z. B. im österreichischen Idria, Almaden in Spanien, Mexiko, Kalifornien, Texas, neuerdings auch in Italien und China. Das Zinksulfid wird zuerst zu Oxyd abgeröstet, dies dann wie das Karbonat mit Kohle zur Reduktion und bis zur Verdampfung des Zinks erhitzt, wobei das Cadmium sich zuerst verflüchtigt. Zinnober wird ohne oder mit Zusatz von Kalk, auch von Eisen, direkt zu flüchtigem Metall verröstet:



Zink dient zur Bedachung und zu billigem Kunstguß, als Rostschutzüberzug „galvanisierten“ Eisenblechs, da es sich zwar schneller oxydiert als dieses, aber durch Bildung einer Carbonatoberfläche Schutz vor weiterem Rosten bietet. Das Cadmium wird wegen seines niedrigen Schmelzpunktes als Zusatz bei der Herstellung niedrig schmelzender Legierungen, und sein Amalgam als Zahnfüllung verwendet. Das Oxyd des Zinks dient als wichtige Deckfarbe (Zinkweiß), da es nicht wie Bleifarben durch den Schwefelwasserstoff der Wohnräume gelb wird; denn auch Zinksulfid ist weiß und wird in Mischung mit Baryumsulfat unter dem Namen Lithopone als Deckfarbe gebraucht. Schwefelcadmium dagegen, das ebenfalls Malerfarbe ist, sieht schön gelb aus. Das Zinkion hat adstringierende physiologische Eigenschaften, das Sulfat findet daher medizinische Verwendung; es ist schwach giftig, ebenso wie Chlorzink, das zur Holz-

konservierung dient. Seine Lösung reagiert durch hydrolytische Spaltung sauer, weil das Zinkoxyd nur eine schwache Base ist: $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HCl} + \text{ZnO}$. Solche schwache Basen bilden nicht nur Salze mit Säuren, sondern zeigen auch gegenüber sehr starken Basen oft Salzbildungsfähigkeit, indem sie wie schwache Säuren reagieren. Daher löst sich Zinkhydroxyd nicht nur in Säure, sondern auch in Kali und Natron auf zu einem Salz, dem Zinkat:



Das metallische Quecksilber findet in der Physik und Chemie zum Ab-
 sperren von Gasen viel Verwendung als flüssiges, luftbeständiges, Glas nicht
 benetzendes, physikalisch leicht definierbares Normalmetall ohne Oberflächen-
 verschiedenheit. Seine hohe Dichte: 13,6 bei 0°, die geringe spez. Wärme, sein
 niedriger Schmelzpunkt und hoher Siedepunkt 358° machen es zu Thermometern,
 Barometern, Widerstandseinheiten u. a. geeignet. Mit Metallen legiert sich
 Quecksilber meist direkt zu Amalgamen, mit den Alkalimetallen heftig und unter
 Feuererscheinung, chemische Verbindungen bildend. Mit wenig Metall sind sie
 flüssig wie Quecksilber, mit mehr Metall fest, wie die andere Komponente. Das
 Metall verbindet sich mit Sauerstoff erst nach Oxydationsbeschleunigung durch
 Erhitzen auf 400 bis 500° zu rotem Oxyd HgO ; durch Fällung aus den
 Salzen mit Basen entsteht auch Oxyd, das aber dann gelb gefärbt ist. Der
 Farbenunterschied ist keineswegs Folge eines größeren Unterschieds im Energie-
 inhalt, also auf Allotropie zurückzuführen, sondern nur durch Verschiedenheit
 der Oberfläche, der Korngröße, bedingt, die durch Verreiben des gröberen
 roten Kornes zu gelbem sich beseitigen läßt und auch nur geringe Änderung der
 physikalischen Eigenschaften, z. B. der Löslichkeit veranlaßt. Ferner wird
 Quecksilber in der Medizin benutzt, vor allem als Haloidsalz: das Merkuro-
 chlorid (Calomel), ein gelindes Abführmittel, das kaum löslich ist, und das
 sehr giftige lösliche Mercurichlorid (Sublimat), sowie das unlösliche scharlach-
 rote Quecksilberjodid und das lösliche Cyanid, welche sämtlich stark antiseptisch
 wirken. Ferner wird verwendet in Salbenform das rotgelbe Oxyd und
 das Merkuriammonchlorid HgNH_2Cl , das weiße unschmelzbare „Präzipitat“
 mit ebenfalls antiseptischer Eigenschaft, welches aus Sublimat und Ammoniak
 entsteht. Das Merkurisulfid dient in der roten beständigen, also schwerer
 löslichen Modifikation als Malerfarbe (Zinnober) und entsteht aus dem lös-
 lichen schwarzen Sulfid durch Erhitzen. Wie die Ionen aller schwachbasischen
 Metalle, so vom Gold, Platin, Silber, Eisen, Cadmium, Zink, so suchen sich
 auch die beiden Ionen des Quecksilbers durch Bildung von Komplexen zu
 verstärken, in denen die Konzentration des freien Metallions dadurch oft so
 gering ist, daß es nicht mehr als solches durch die üblichen Reagenzien erkannt
 werden kann. Die Löslichkeit eines Salzes wird aus dem gleichen Grunde der
 Ionkonzentrationsverringerung durch Komplexbildung oft vergrößert. So löst
 sich das schwerlösliche Quecksilberjodid in Jodkalium leicht zum Komplex
 HgJ_4K_2 , aus dem mit Kali das Quecksilberoxyd nicht mehr fällbar ist. Die
 klare alkalische Lösung — Neblers Reagenz — dient als scharfer Nachweis von

Quecksilber-
verbindungen.

Spuren Ammoniak, das damit eine rotbraune Verbindung erzeugt von der Formel Hg_2NJ . Eine technisch benutzte organische Quecksilberverbindung ist das Knallquecksilber $(\text{CNO})_2\text{Hg}$, das als Initialzündler für Schießpulver in den Zündhütchen, für Sprengstoffe in den Sprengkapseln dient und aus Alkohol und in konz. Salpetersäure gelöstem Quecksilber sich schwerlöslich abscheidet.

Als Salze schwacher Ionen sind die einfachen Verbindungen entweder wenig ionisiert, wie Quecksilbercyanid, Sublimat, oder unlöslich wie Merkuro-sulfat und Calomel, oder in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten unter Bildung basischer Salze wie Hydrargyrisulfat und -nitrat. Zur Darstellung der Verbindungen einwertigen Quecksilbers dient das lösliche Merkuronitrat, für die zweiwertigen das Quecksilberchlorid oder Sublimat als Ausgangsprodukt. Das Sublimat hat seinen Namen von der Darstellung durch Sublimation, Calomel davon, daß er durch Ammoniak „schön schwarz“ wird durch Quecksilberabscheidung in feiner Verteilung.

Radioaktivität.

Radium und radioaktive Stoffe.* Durch das Radium und die radioaktiven Stoffe wird die Chemie auf das Grenzgebiet übergeführt, welches sie mit der Physik verbindet. Die Zahl der bekannten chemischen Grundstoffe scheint durch die Ergebnisse dieses neuen Forschungszweiges um fast die Hälfte vermehrt werden zu sollen; physikalische Untersuchungsmethoden geben Aufschluß über Existenz und Eigenschaften von neuen Stoffen, deren Mengen so gering sind, und deren Existenz teilweise von so kurzer Dauer ist, daß die analytischen und optischen Bestimmungsmethoden versagen. Für die Physik sind die Vorgänge von fundamentaler Bedeutung, da in ihrem Verlauf Elektronen in leicht dem Studium zugänglicher Form auftreten, und dem Gebäude der neuen Theorie der Elektrizität der Schlußstein eingefügt wird. Einblicke in das Wesen und den Bau der Materie eröffnen sich. Die Mikrowelt, in die bisher nur die kinetische Gastheorie einen Eingang bildete, läßt auf diesem Gebiete ihre Prozesse sichtbar und meßbar werden.

Die von Röntgen im Jahre 1895 entdeckten X-Strahlen gaben H. Becquerel die Anregung, fluoreszierende Substanzen auf unsichtbare Strahlung zu untersuchen. Im Laufe dieser Versuche fand Becquerel zu Beginn des Jahres 1896, daß Uran und seine Salze dauernd und unabhängig von vorhergehender Belichtung eine Strahlung aussenden, welche ebenso wie die Röntgenstrahlen photochemische Wirkung durch lichtundurchlässige Substanzen auszuüben vermag und die Luft ionisiert. Damit ist Becquerel der Entdecker der Radioaktivität geworden.

Frau S. Curie und P. Curie haben auf Veranlassung von Becquerel sich mit diesen ganz neuen Problemen befaßt und festgestellt, daß von allen damals bekannten Elementen nur noch das Thorium ähnliche strahlende Eigenschaften besitzt wie das Uran, ein Resultat, zu dem unabhängig G. C. Schmidt

* Dieses Kapitel ist unter Mitwirkung von Prof. H. Sieveking bearbeitet.

kam; ferner daß die Radioaktivität der Uranverbindungen nicht dem Uran allein zu danken ist, sondern neuen unbekanntem Elementen von großer Strahlungskraft. Zwei solcher Elemente, das Radium und das Polonium, sind von dem Ehepaar Curie aus den Uranrückständen ausgeschieden worden. Das Polonium wird aus der Pechblende mit dem Wismut, das Radium mit dem Baryum abgeschieden; die nachherige Trennung erfolgt durch fraktionierte Sublimation, Fällung oder Kristallisation. Später (1910) ist es Frau Curie gelungen, das Radium metallisch darzustellen, dadurch daß durch Elektrolyse wäßrigen reinen Radiumchlorids mit einer Quecksilber-Kathode Radium-Amalgam und aus diesem durch Destillation in verdünnter Wasserstoff-Atmosphäre das reine Metall gewonnen wurde.

Das Atomgewicht des Radiums beträgt nach den genauesten Messungen ^{Eigenschaften.} von Frau Curie 226,45; zur Verwendung kam wasserfreies Radiumchlorid. Das metallische Radium ist weißlich silberglänzend, in Luft nicht beständig, wohl infolge seines stark elektropositiven Verhaltens, dank welchem es auch mit Stickstoff leicht ein Nitrid bildet. Es wirkt zersetzend auf Wasser und greift organische Substanzen, z. B. Papier heftig an. Das Flammenspektrum (Giesel) zeigt 4 charakteristische Linien im roten, orangen und grünen Teil des Spektrums.

Radioaktive Präparate leuchten im Dunkeln; es ist dies keine direkte Lichtwirkung, sondern eine Fluoreszenz des umgebenden Stickstoffs der Atmosphäre, starke Präparate erregen den Röntgenshirm (Platincyانبaryumschirm) und andere fluoreszierende Körper, wie Diamanten, Flußspat, Zinksulfid.

Radiumsalze entwickeln dauernd Wärme; infolgedessen ist die Temperatur von Radiumverbindungen dauernd höher als die ihrer Umgebung. Die Wärmemenge, welche 1 g Radium pro Stunde abgibt, beträgt bei voller Ausnutzung der Strahlung 138 Gramm-Calorien.

Radiumsalze, die noch Reste von Wasser enthalten, entwickeln Gas, das sich mit einer Quecksilberpumpe entfernen läßt; das dabei erhaltene Gasgemisch besteht hauptsächlich aus Knallgas. Explosionen von Gefäßen, in denen Radiumsalze längere Zeit aufbewahrt wurden, werden auf diese Knallgasbildung zurückgeführt. Auch durch die Radiumemanation (s. u.) wird das Wasser (H_2O) in H und O zerlegt, wobei stets etwas Hydroperoxyd (H_2O_2) gebildet wird, wodurch sich der Fehlbetrag an Sauerstoff erklärt. Auch der Sauerstoff der Luft wird zu Ozon oxydiert, was sich bei starken Präparaten durch den Geruch verrät.

Glas, Porzellan, auch Edelsteine werden durch Radium in ähnlicher Weise wie durch Röntgenstrahlen infolge chemischer Einwirkung braun oder blau gefärbt.

Die Radiumsalze: Chlorid, Nitrat, Carbonat, Sulfat, sehen, in festem Zustande dargestellt, ebenso aus wie die entsprechenden Baryumsalze, mit denen sie isomorph sind, sie färben sich jedoch alle im Laufe der Zeit. Auch in ihren chemischen Eigenschaften verhalten sich Radiumsalze genau so wie die entsprechenden Baryumsalze. Radiumverbindungen senden eine Strahlung aus, die nach den Untersuchungen von H. Becquerel, P. u. S. Curie, Giesel,

Villard, Rutherford u. a. komplexer Natur ist; nach dem Vorschlag von Rutherford nennt man die einzelnen Komponenten α -, β - und γ -Strahlen. Die Analyse der Strahlungsarten erfolgt entweder durch Absorption oder durch ein magnetisches Feld.

Bedeckt man ein Radiumsalz mit einer Aluminiumplatte von 0,1 mm Dicke, so werden alle α -Strahlen absorbiert; die β -Strahlen dringen zum Teil hindurch, werden aber durch eine dickere Lage ebenfalls zurückgehalten. Am wenigsten absorbiert werden die γ -Strahlen, die man darum auch als „durchdringende“ Strahlen bezeichnet. Im Magnetfeld werden die α -Teilchen von ihrer geradlinigen Bahn abgelenkt und zwar im Sinne bewegter positiver Elektrizität, die β -Strahlen im Sinne der Kathodenstrahlen, also negativer Elektrizität, die γ -Strahlen gar nicht. Die Strahlung besitzt in der Luft eine sogenannte „Reichweite“; die photographische, ionisierende und Fluoreszenz erregende Wirkung hört in einer meßbaren Entfernung vom Präparat unvermittelt auf. Die Bestimmung des Verhältnisses Ladung: Masse aus der Ablenkung im Magnetfelde hat den Beweis dafür erbracht, daß die α -Teilchen aus positiv geladenen materiellen Teilchen bestehen, und zwar sind es doppelt geladene Heliumatome mit dem Atomgewicht 4, während die β -Strahlen freie Elektrizität und zwar negative Elektronen sind, deren vielleicht nur scheinbare Masse von der Größenordnung $\frac{1}{2000}$ des H-Atoms ist. Die Natur der γ -Strahlen ist noch nicht vollständig geklärt, doch zeigen sie viel Ähnlichkeit mit den Röntgenstrahlen. Außerdem treten mit den α -Strahlen auch noch negative Elektronen-Strahlen von geringer Geschwindigkeit auf, die man als δ -Strahlen bezeichnet hat. Ob diese primär abgespaltene Elektronen oder durch Aufprall der α -Strahlen entstanden sind, oder endlich beides, ist noch ungewiß.

Radiumhaltige Substanzen beeinflussen ihre Umgebung derart, daß alle Gegenstände, die sich einige Zeit in derselben befinden, selbst radioaktiv werden; Curie nannte die hierbei entstehende, vorübergehende Aktivität „induzierte Aktivität“. Letztere wächst mit der Dauer der Beeinflussungs- oder Expositionszeit bis zu einem Maximum, dem Gleichgewicht; wird der aktivierte Körper dem aktivierenden Einfluß entzogen, so klingt seine Aktivität ab. Der Grad der Aktivierung entspricht der Stärke des Aktivators. Negative Ladung des exponierten Gegenstandes erhöht den Betrag der Induktion. Induziert aktive Körper besitzen ebenfalls wieder die Fähigkeit, Strahlungen auszusenden und die Luft zu ionisieren; sie sind in ihren Eigenschaften den dauernd radioaktiven Stoffen analog. — Man weiß jetzt, daß die induzierte Aktivität keine vorübergehende Eigenschaft der exponierten Körper ist, sondern herührt von der Summe der aus der Emanation entstehenden Zerfallsprodukte. Die induzierte Aktivität ist also an die Anwesenheit der später zu besprechenden „Emanation“ geknüpft. Uran z. B., obwohl es radioaktiv ist, erregt keine induzierte Aktivität, so wenig wie ein verschlossenes Radiumpräparat. Die Tatsache, daß die verschiedenen aktiven Induktionen nach verschiedenen zeitlichen Abklingungskurven verschwinden, ermöglicht es, Art und Zugehörigkeit verschiedener radioaktiver Substanzen zu ermitteln.

Das Radium ist nämlich nicht die einzige Substanz mit den bisher geschilderten Eigenschaften. Wie schon erwähnt, zeigt auch das Thorium und seine Zerfallsprodukte (Mesothor, Radiothor, Thor X) strahlende Eigenschaften. Uran und Thorium sind die Elemente mit dem höchsten Atomgewicht; ersteres steht im periodischen System der Elemente in der sechsten, letzteres in der vierten Gruppe; das Radium, das als Abkömmling des Urans anzusehen ist, steht in der zweiten Gruppe und schließt sich in seinen Eigenschaften an die Elemente Ca, Sr, Ba an.

Andere radioaktive Substanzen.

Endlich gibt es ein drittes radioaktives Grundelement, das „Aktinium“, das von Debierne im Jahre 1899 entdeckt wurde. Das Aktinium scheint in Beziehung zum Lanthan zu stehen, mit dem es vergesellschaftet vorkommt.

Schwache Aktivität zeigt das Kalium und ebenso das Rubidium, wie Campbell und Wood, bzw. Levin und Ruer gefunden haben.

Bei Untersuchungen über den Einfluß eines Luftstromes auf die Aktivität von Thorverbindungen fand Rutherford, daß auch das Thorium eine „radioaktive Emanation“ von sich gibt, die gasförmig ist, und wenn sie von der Muttersubstanz getrennt wird, in einigen Minuten abklingt. Die entsprechende Emanation fand Dorn bei Radiumverbindungen, Giesel beim Emanium (Aktinium). Die Radiumemanation ist im Vergleich zur Thoriumemanation langlebig, erst nach 1 Monat verschwindet sie praktisch ganz, die Aktiniumemanation ist sehr kurzlebig.

Der gasförmige Charakter der Emanation ist von Rutherford erkannt, von dem auch die Bezeichnung stammt. Später hat man gefunden, daß die Emanation dem Henry-Daltonschen Gesetz folgt, chemisch völlig indifferent ist und sich wie ein einatomiges Gas der nullwertigen Gruppe des periodischen Systems verhält, es hat den Namen Niton erhalten. Durch Anwendung sehr tiefer Temperaturen kann man die Emanationen ausfrieren lassen, der Siedepunkt der Ra-Emanation ist -65° .

Die Dichte und damit das Molekulargewicht = dem Atomgewicht der Radiumemanation ist durch direkte Messungen von Ramsay und Gray mittels einer Mikrowage von ganz ungewöhnlicher ($12 \cdot 10^{-6}$ mg) Empfindlichkeit bestimmt zu im Mittel 222,4.

Poröse Körper verdichten die Emanation in sich, Gummi und Kautschuk halten dieselbe ebenfalls an ihrer Oberfläche durch Adsorption fest. Die Menge Emanation, welche mit einem Gramm Radium im Gleichgewicht ist, heißt ein „Curie“.

Wie Ramsay und Soddy fanden, entsteht beim Zerfall der Radiumemanation Helium. Später zeigte es sich, daß auch andere Elemente beim Zerfall Helium geben, z. B. das Radium selbst, und zwar wird nach den neuesten Angaben von 1 g Radium und seinen Zerfallsprodukten in 1 Jahre der Betrag von 156 cbmm Helium entwickelt.

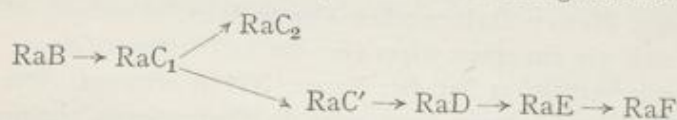
Zerfall des Radiums.

Helium ist nicht das einzige Produkt, welches beim Zerfall radioaktiver Substanzen auftritt, sondern nur das bei den meisten Stadien der Umwandlung beteiligte. Schon Frau Curie hatte in der Radioaktivität eine Eigenschaft des

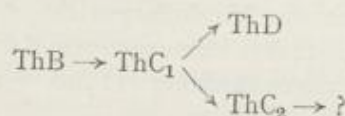
Molekülatoms vermutet. Nach der geistreichen und kühnen Hypothese Rutherford's, der sogenannten Desintegrationstheorie, sind die radioaktiven Elemente in einem dauernden Umwandlungsprozeß begriffen.

Sehen wir ab von der sehr geringen Eigenradioaktivität des Kaliums und Rubidiums, so haben wir 3 radioaktive Familien, die in nebenstehender Tabelle zur Darstellung gebracht sind. In derselben bedeutet HW die sogenannte Halbwertszeit, d. h. die Zeit (J. = Jahre, Tg. = Tage, M. = Minuten), die ein Stoff braucht, um auf 50% des Anfangswertes seiner Aktivität herabzusinken, S die Strahlung, mit der der Vorgang der Umwandlung verknüpft ist, R die Reichweite der emittierten α -Strahlung, A das Atomgewicht.

Die Tabelle läßt ähnlich, wie dies im periodischen System der Fall ist, gewisse Analogien der nebeneinanderstehenden Gruppen in bezug auf ihre chemischen und hauptsächlich radioaktiven Eigenschaften, d. h. die Strahlungen und die Verzweigungen zu anderen Stoffen erkennen. Als Beispiel sei auf die Ähnlichkeit der Ra- und Th-Emanation hingewiesen, beide zerfallen unter α -Strahlung; sie bilden sich aus dem unter Abgabe von α - und β -Strahlung zerfallenden Ra bzw. Th X, sie zerfallen beide unter α -Emission in einen relativ kurzlebigen Körper, der wieder unter α -Emission einen keine α -, sondern nur β -Strahlung gebenden verhältnismäßig langlebigen Körper gibt. In beiden Gruppen tritt an der gleichen Stelle eine Verzweigung auf. Für die Ra-Reihe hat Fajans nachgewiesen, daß sowohl RaD wie RaC₂ aus RaC₁ entsteht, ferner ist zwischen RaC₁ und RaD nach den neuesten Arbeiten noch ein sehr kurzlebiger Körper RaC' einzuschieben, so daß das Bild folgendermaßen aussieht:



Analog findet sich in der Thoriumreihe nach Marsden und Darwin folgendes Schema:



Es fehlen für die vollkommene Analogie einstweilen in der Thoriumreihe die langlebigen Produkte, die dem RaD, RaE und RaF entsprechen. Die Lebensdauer einiger dieser Elemente, die nur nach Bruchteilen von Sekunden zu bemessen ist, entzieht sich der direkten Messung durch die Intensität der Strahlung und ist auf rechnerischem Wege aus den Reichweiten der α -Strahlung ermittelt; so ergibt sich für das RaC' eine HW-Zeit von etwa 10^{-6} Sek. Das Endprodukt der Radiumreihe scheint das Blei zu sein, wofür sowohl das Atomgewicht des Bleis (207,1), als auch die Tatsache, daß sich in allen Uranmineralien Blei findet, eine Stütze bildet.

Verbreitung. Bei der großen Empfindlichkeit (150 000 mal größer als die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Methode) des Nachweises radioaktiver Substanzen ist der Beweis für die große Verbreitung des Radiums in der Erdkrinde, d. h.

$\frac{A}{Z}$	Name	A	HW	S	R	$\frac{A}{Z}$	Name	A	HW	S	R	$\frac{A}{Z}$	Name	A	HW	S	R
1	Uran I.	238,5	5.10 ⁸ J.	α	2,5	1	Thorium	232,4	3.10 ¹⁰ J.	α	2,72	1	(Uran?)				
2	Uran II*		2.10 ⁶ J(?)	α	2,9	2	Mesothor I.		5,5 J.	?		2	Aktinium		30 J. (?)		
3	Uran X		24,6 Tg.	β, γ		3	Mesothor II		6,2 St.	β, γ		3					
4	Jonium.		2.10 ² J.(?)	α	3,00	4	Radiothor		2,0 J.	α	3,87	4	Radioaktinium		19,5 Tg.	α, β	4,60
5	Radium	226,4	2.10 ³ J.	α, β	3,30	5	Thorium X		3,6 Tg.	α, β	4,30	5	Aktinium X		10,5 Tg.	α	4,40
6	Radium-Emanat.	222,4	3,86 Tg.	α	4,16	6	Thor-Emanation		53 Sek.	α	5,00	6	Aktinium-Emanat.		39 Sek.	α	5,70
7	Radium A		3,0 M.	α	4,75	7	Thorium A.		0,14 Sek.	α	5,70	7	Aktinium A		0,002 Sek.	α	6,50
8	Radium B		26,7 M.	β, γ		8	Thorium B.		10,6 St.	β		8	Aktinium B		36,1 M.	β	
9	Radium C ₁ (α ?)		19,5 M.	β, γ		9	Thorium C ₁		55 Min.	β, γ		9	Aktinium C ₁		2,15 M.	α	5,40
10	Radium C ₂ →	?	1,4 M.	$\beta(\gamma)$		10	Thorium D → ?		3,1 M.	β, γ		10	Aktinium D → ?		4,7 M.	β, γ	
11	Radium C'		10 ⁻⁶ Sek. (?)	α	7,06	11	Thorium C ₃		10 ⁻¹² Sek. (?)	α	8,60	11	Aktinium C ₂ (?)		?		
12	Radium D		16 J.	β													
13	Radium E		5 Tg.	β, γ													
14	Radium F**		134 Tg.	α	3,86												
15	Blei (?)	207,1	—														

* Eine dritte Modifikation scheint das Uran Y zu sein; es emittiert α - und β -Strahlen und hat eine H. W.-Zeit von 1,5 Tagen.
 ** Radium F = Polonium.

sowohl in den trockenen Schichten als auch in Gesteinen und Mineralien, in den Wassern zahlreicher Quellen und im Meerwasser leicht zu erbringen. Besonders reich zeigen sich die Eruptivgesteine, die nach den Messungen von Strutt einen mittleren Gehalt von $0,5 \times 10^{-12}$ bis 10×10^{-12} g Radium im Gramm Gestein besitzen. Etwas geringer ist der Gehalt an radioaktiver Substanz in den Sedimentärgesteinen; als mittlerer Wert wird $1,1 \cdot 10^{-12}$ angegeben. In den Quellwassern finden sich nur gelegentlich Spuren von Radium; doch enthalten sie fast ausnahmslos Radiumemanation und zwar z. T. in recht hohem Betrage. Im Erzgebirge hat man die stärksten Wasser mit etwa 2000 Macheinheiten gefunden*. Aber auch gewöhnliches Leitungswasser enthält Spuren von Emanation und verleiht der Luft, die mit ihm in Berührung kommt, ein Leitvermögen. Sehr gering ist der relative Gehalt an Radium im Weltmeer; der absolute Betrag dagegen wird auf 20 000 Tonnen geschätzt. Das Meerwasser enthält auch Radiumemanation, aber nur ganz geringe Beträge. Die Luft über dem Meere enthält mit Sicherheit nachzuweisende Emanation, die in erster Linie vom Festlande verweht zu sein scheint. Noch in einigen Kilometern Höhe über dem Boden ist nach dem Elster-Geitelschen Verfahren ein Zerfallsprodukt der Ra-Em. auf einem negativ geladenen Draht nachzuweisen. Wesentlich stärker sind die Niederschläge am Boden, besonders in abgeschlossenen unterirdischen Räumen und Höhlen. Angereichert und somit für die fabrikmäßige Darstellung geeignet findet sich Radium in den Uranlagerstätten. Soweit unsere Kenntnis der radioaktiven Lagerstätten reicht, ist das Radium ausschließlich an Uran gebunden. Nach Krusch unterscheiden wir

a) Pegmatitgänge, z. B. in Morogoro in Ost-Afrika, in Evje bei Kristiansand und Stavanger in Norwegen;

b) Uranmineralien führende Zinnerzgänge mit sulfidischen Erzen, z. B. in Cornwall und Devon;

c) Uranmineralien führende Kobalt-, Nickel- und Edelmetallgänge, z. B. in St. Joachimsthal (Böhmen); die Pechblende von St. Joachimsthal enthält pro Kilogramm 0,233—0,373 mg Radium, der Radiumgehalt steht in ziemlich regelmäßigem Verhältnis zum Urangehalt; ferner in Gilpin County (Colorado), Närke und Västergötland (Schweden). Auf allen Gängen ist die enge Vergesellschaftung der Uranerze mit sulfidischen Erzen von Edelmetall, Kupfer, Kobalt und Nickel bemerkenswert.

Der Betrag, den die Gruben von St. Joachimsthal jährlich liefern können, beträgt (nach Krusch) 16—20 Tonnen Uranpecherz mit im Mittel 55% U_3O_8 ; 18 t Erz liefern 6 t Rückstände, aus denen ca. 1,8 g reinstes Radiumsalz gewonnen werden kann. Der Preis desselben beträgt zurzeit mehr als 300000 \mathcal{M} pro Gramm Radiumbromid, die Herstellungskosten dagegen betragen nur 8—10000 \mathcal{M} pro Gramm.

Die große Verbreitung des Radiums im Erdboden erklärt, wenigstens zum Teil, das normale Leitvermögen der atmosphärischen Luft. Zusammen mit dem

*) Vgl. hierzu den Absatz über Maßeinheiten am Schluß.

Sonnenlicht und der Lenardschen Zerstäubungselektrizität bildet das Radium mit seinen Zerfallsprodukten den natürlichen Ionisator. Da der Gesamtgehalt der Erde an Radium, berechnet aus Mittelwerten, ein sehr bedeutender ist, hat man im Wärmehaushalt der Erde einen neuen wichtigen Faktor; man hat berechnet, daß der Gesamtverlust an Wärme infolge säkularer Abkühlung durch die Zerfallsenergie der radioaktiven Stoffe ausgeglichen werden kann. Die Annahme, daß auch auf der Sonne Radium vorhanden sei, wird wahrscheinlich gemacht durch die Anwesenheit großer Mengen von Helium; auch im Spektrum einiger Sterne hat man Radium nachgewiesen.

Die gleichen Betrachtungen gelten für das Thorium. Nach Joly enthält ein Gramm

- Granit und Gneis $1,85 \cdot 10^{-5}$ g Thor. ($7,7 \cdot 10^{-12}$ g Radium),
- Sedimentäres Gestein $0,97 \cdot 10^{-5}$ g Thor. ($4,9 \cdot 10^{-12}$ g Radium),
- Wasser vom Stillen Ozean $0,4 \cdot 10^{-5}$ g Thor,
- Wasser vom Indischen Ozean $0,9 \cdot 10^{-5}$ g Thor,
- Wasser vom Atlantischen Ozean weniger als $1,1 \cdot 10^{-5}$ g Thor.

Ein großer Teil der Erdaktivität ist somit dem Thorium zu danken. Die Gesamtausbeute scheint hier viel günstigere Prognosen zu bieten. An Stelle des teuren Radiums tritt deshalb teilweise schon das Hahnsche Mesothorium.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Radiothorium bilden die thorhaltigen Mineralien, speziell der Monazit; das Mesothor wird aus den Thoriummineralien direkt gewonnen.

Aktinium ist ebenfalls im Erdboden nachgewiesen, so von Giesel in der Ackererde von Capri.

Die Darstellung des Radiums aus den Uranmineralien geschieht nach ^{Darstellung.} den üblichen chemischen Trennungsmethoden für das Baryum, von dem es nachher durch fraktionierte Kristallisation der Chloride oder Bromide getrennt wird. Das Verfahren ist langwierig und hat den Nachteil, daß ein großer Teil des Radiums in dem Satz der Trennungsfractionen zurückbleibt. Frei von diesem Nachteil ist ein neuerdings von Ebler angegebenes „Adsorptionsverfahren“. Mit den Lösungen radioaktiver Stoffe bringt man kolloide Stoffe durch Rühren oder Schütteln in innige Berührung und trennt sodann durch Abpressen, Filtrieren, Zentrifugieren oder Herausnehmen die Kolloide von den Lösungen. Darauf entfernt man die adsorbierende Substanz durch Verbrennen oder Verflüchtigen ev. Abrauchen.

In der Heilkunde und in der Biologie ist das Radium rasch zu großer ^{Physiologische Wirkungen.} Bedeutung gelangt. Den Ausgangspunkt bildet die reizende und zerstörende Wirkung der Becquerelstrahlen auf lebende Gewebe. Die Haut wird bei intensiver Strahlung angegriffen derart, daß eine Rötung auftritt, aus der sich nach einiger Zeit eine schmerzhaft, schwer heilende Wunde bilden kann. Diese Erfahrung machte Curie, der bei der Überfahrt nach England ein Präparat in der Westentasche trug. Die Wirkungen sind denen der X-Strahlen sehr ähnlich. Besonders empfindlich sind von Drüsengewebe die Testes, von lymphatischen die Milz. Das arterielle Blut wird durch Radiumstrahlen dunkler gefärbt, die

Leukozyten vermindern ihre Zahl bei Applikation von Radiumemanation. Besonders lebhaftere Reaktion zeigt die embryonale Entwicklung. Auch das Wachstum der Pflanzen ist dagegen empfindlich. Bakterien werden durch Radium in ihrer Vermehrung gehemmt, zum Teil getötet. Auch Gifte werden zum Teil in ihrer Virulenz vermindert.

Fermente reagieren verschieden; einige scheinen aktiviert, d. h. zu stärkerer Tätigkeit angeregt zu werden, andere sind unempfindlich, einige werden stark geschädigt. Die Radiumstrahlung dürfte zweifellos als giftig zu betrachten sein. Doch ist die Empfindlichkeit dagegen sehr wechselnd. So werden erfahrungsgemäß relativ große Mengen ohne Schädigung vertragen, in kleineren Mengen wirkt sie anregend. — Wichtig ist der Einfluß der Emanation auf die Diastase, das Ferment der Mundspeicheldrüsen und Pankreas, der für den Stoffwechsel so wichtigen Faktoren. Sehr gering ist die allgemeine Wirkung von Emanation auf das Nervensystem.

Die therapeutische Anwendung der Emanation erfolgt durch Trinken, Baden und Einatmen; natürliche Wässer werden auch durch künstlich radioaktiv gemachte Wässer nachgeahmt. Dabei kann man noch höhere Werte erreichen, als diese zeigen. Besonders die Einatmung in geschlossenen Räumen (Emanatorien) hat in letzter Zeit sich steigender Beliebtheit zu erfreuen. Die Emanation reichert sich im Blut an (Gudzent). Versuche von Löwenthal und Gudzent legten die Wirkung der Emanation auf die Salze der Harnsäure im Organismus klar. Der Erfolg der radiumhaltigen Thermalquellen bei Gichtleiden findet dadurch eine Erklärung. Die Angabe von Gudzent, daß das harnsaure Natrium durch die Emanation gelöst wird, ist neuerdings bestritten, aber durch Versuche von Mesernitzky, der mit großer Menge Emanation arbeitete, insofern bestätigt worden, als er eine völlige Zerstörung der Harnsäure nachwies.

Erwähnt sei endlich die Anwendung starker Radiumpräparate zur Zerstörung bösartiger Gebilde, speziell krebsartiger Natur; die Applikation von Radium in unlöslicher Form in Kompressen, Polstern und Packungen und sterilisierten Injektionen.

Radioaktivitäts-
messung.

Zur Messung und zum Vergleich radioaktiver Substanzen dient fast ausnahmslos die unter dem Einfluß der Strahlung erfolgte Ionisierung der Luft. Relative Messungen bieten keine Schwierigkeiten und sind in jedem Kondensator auszuführen; man bedient sich entweder eines Elektroskops, oder eines Quadrantenelektrometers mit Kompensation durch piezoelektrischen Quarz (Curie), bei starken Substanzen eines Galvanometers. Um Fehlern durch Absorption zu entgehen, mißt man häufig allein die γ -Strahlung, die der Menge der aktiven Substanz proportional ist. Als Maß der Radioaktivität erhält man die Sättigungsstromstärke gewöhnlich ausgedrückt in absol. elektrostatischen Einheiten. Es unterhält z. B. die mit 1 g Radium im Gleichgewicht befindliche Emanationsmenge einen Sättigungsstrom von $2,7 \cdot 10^6$ elektrostatischer Einheiten. Das entsprechende Volumen der Emanation ist 0,54 Kubikmillimeter. Als Name für diese Menge ist „1 Curie“ festgesetzt. Unterteilungen sind das Millicurie und das Mikrocurie. Den Emanationsgehalt von Quellwassern gibt

man häufig in Macheinheiten an. Es ist das der tausendste Teil der Stromstärke in elektrostatischen Einheiten, erhalten mit der im Liter enthaltenen Emanationsmenge; für Wasser kann auch der Betrag in Milligramm-Minuten ausgedrückt werden. Da dieser Wert etwa von gleicher Größenordnung ist wie eine elektrostatische Einheit, so ist er ungefähr 1000 mal größer als die Macheinheit. Ein sehr genaues Maß ist die Angabe der emittierten α -Teilchen; man hat daher Etalons mit bekannter Emission hergestellt; die α -Teilchen werden gezählt durch blitzartiges Aufleuchten (Scintillation) des Zinksulfid-(Sidotblende)-schirms im Spintheriskop.

Apparate zur Messung der Aktivität von Quellwassern sind konstruiert von Curie und Laborde, von Engler und Sieveking (Fontaktoskop), H. W. Schmidt u. a. Eine einheitliche Meßmethode und allgemein eingeführte Einheiten sind zurzeit noch nicht fixiert worden; es ist dies im wesentlichen die Aufgabe einer dafür ernannten internationalen Kommission.

Dritte Gruppe des periodischen Systems. Entsprechend der Abnahme der Basizität in der horizontalen Reihe ist das erste Element dieser Gruppe, das dreiwertige Bor, bereits ein Metalloid, sein Oxyd B_2O_3 bildet mit Wasser eine Säure, die Borsäure H_3BO_3 , mit Basen Salze, deren bekanntestes das Natriumsalz, der Borax ist. Das folgende Element Aluminium ist ein ausgesprochenes Metall, sein Oxyd, die Tonerde Al_2O_3 , ist der Typ einer Erde, schmilzt erst bei hoher Temperatur und bildet mit Säuren Salze, aus denen die Erde durch Basen wieder ausfällt. Aber beim Aluminium ist das Oxyd, oder besser sein Hydrat, noch so wenig basisch, daß es, wie das Zinkoxydhydrat, zugleich wie eine Säure mit starken Basen Salze, die Aluminate, erzeugt, d. h. es wirkt amphoter: $AlO_3H_3 + 3KOH = AlO_3K_3 + 3H_2O$.

Wesentlich basischer, überhaupt von allen dreiwertigen Elementen die basischsten, sind die Homologen, die Metalle der seltenen Erden, das wenigst basische ist das Scandium; das Yttrium und Lanthan sind die am meisten basischen von allen Erdmetallen. Dazu ist das ebenfalls sehr basische Ytterbium, bzw. die beiden neuesten Zwillinge, aus denen es sich zusammensetzt, das negativere Aldebaranium oder Neo-Ytterbium, das positivere Cassiopeiium oder Lutetium, zu besprechen, und alle anderen Metalle der sog. seltenen Erden, die einander sehr ähnlich und isomorph sind und keinen Platz in der gewöhnlichen Anordnung des periodischen Systems finden. Dies sind die Metalle der Terbinerden: Samarium, Terbium, Europium, Gadolinium, deren Typ das Samarium ist, und deren Oxyde, an sich farblos, vom dunkelbraunen Terbinperoxyd angefärbt sind. Dazu kommen die Metalle der Erbinerden, das Erbium mit rosafarbigem Oxyd, das Holmium, Thulium und Dysprosium, die am schwersten aus dem natürlichen Gemenge aller seltenen Erden abscheidbar sind. Bezüglich der Basizität stehen diese beiden Gruppen zwischen den zuerst genannten Elementen, welche Glieder zweier weiterer Hauptgruppen sind, der Yttererden: Scandium, Yttrium und Ytterbium, und der Ceriterden, zu denen außer dem Lanthan, dem Neodym und Praseodym

noch das dreiwertige Cer gehört. Cer tritt aber auch charakteristisch und salzbildend vierwertig auf und gehört daher zur 4. Gruppe des periodischen Systems, zugleich mit dem ausschließlich vierwertigen Thorium, dessen Oxyd, die Thorerde, mit dem Cerooxyd die Hauptbestandteile der natürlich vorkommenden seltenen Erden sind, jedenfalls die technisch allein wichtigen wegen ihrer Verwendung als Strumpfskelett des Auerschen Glühlichts. Charakteristisch verschieden von den andern sind die Elemente der farbigen Erbiumgruppe und des Zwillingsmetalls Didym, das Neodym und Praseodym, deren oft farblose Salze, fest und in Lösung, ein Absorptionsspektrum geben, d. h. Teile des hindurchgehenden farblosen Lichts absorbieren, so daß dessen Spektrum nur noch unvollkommen ist, von dunklen Linien, Streifen und Banden durchzogen, deren Lage ebenso charakteristisch für jede Substanz ist, wie das Emissionsspektrum der zu hoher Temperatur erhitzten Salze. Die Neodymsalze sind schön violettrot, die des Praseodyms, wie der Name sagt, grün, so daß Gemenge beider komplementärfarbigen Salze oft zu farblosen Didymlösungen sich mischen.

Seltene Erden.

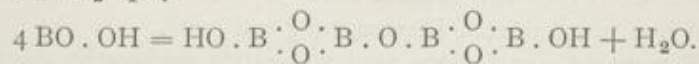
Die seltenen Erden sind zuerst in Skandinavien gefunden und zuerst auch von dortigen Forschern — von Berzelius das Cer, von Ekeberg das Yttrium, von Mosander das Lanthan, von Nilson das Scandium, von Cleve das Holmium und Thulium —, später von Bunsen, Marignac, Lecoq de Boisbaudran und Auer von Welsbach untersucht worden. Jetzt kommt ihre Hauptmenge von Brasilien und Carolina aus dem Monazitsande, d. s. Phosphate der Ceriterden mit Thorsilikat, oder aus dem Orthit und Cerit, wasserhaltigen Silikaten der Ceriterden (mit 60% Cer), ferner der Thorerde und Yttererden, die sich als Silikat aber reichlicher im Gadolinit, im Euxenit neben Beryllium und als Phosphate im Xenotim finden. Die Erbin- und Terbinerden sind seltener, z. B. Europium nur zu 0,02% im Monazit, und weniger untersucht (Urbain, Demarçay), und es ist nicht unmöglich, daß sich manche von ihnen noch als schwertrennbare Gemische von noch unbekanntem sehr ähnlichen Elementen erweisen.

Der Aufschluß des Monazitsandes erfolgt durch Schmelzen mit Kali oder durch konz. Schwefelsäure. Zuerst wird aus der Lösung das Cer als Natriumsulfatdoppelsalz gefällt, zusammen mit Lanthan, darauf das Thor durch Nitrit. Die Trennung der übrigen erfolgt durch komplizierte Methoden fraktionierter Kristallisation von Doppelnitraten — die vom Lanthan und Didym sind schwer löslich — oder von Doppelsulfaten, wobei die Yttriumsalze in Lösung bleiben, oder auch von Oxalaten oder Chromaten, oder durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak oder Natron oder schließlich durch fraktionierte Zersetzung von Nitraten oder Sulfaten durch Glühen. Die Reihenfolge steigender Basizität nach den Zersetzungstemperaturen der Sulfate bei gleichem Druck ist folgende: Cer, Scandium, Samarium, Gadolinium, Neodym, Praseodym, Erbium, Aldebaranium (Ytterbium), Cassiopeium, Yttrium, Lanthan, wobei wahrscheinlich die nicht näher in dieser Richtung untersuchten Elemente Holmium, Dysprosium und Thulium sich zwischen Scandium und Samarium einreihen werden.

Nur aus einigen Erden sind bereits durch Schmelzelektrolyse der Chloride die Elementarmetalle isoliert worden (Muthmann), neben dem Cer vom Schmelzpunkt 623° das Praseodym, Neodym und Lanthan mit den bzw. Schmp. 940° , 840° und 810° , auch das Samarium, und sie zeigen entsprechend ihrer größeren Basizität auch große Oxydationsenergie, ähnlich dem Magnesium und Aluminium.

Das dreiwertige Bor ist, wie erwähnt, ganz ohne Beziehungen zu den Metallen der seltenen Erden, noch mehr als das Lithium und Beryllium ähnelt es dem zweiten Element der folgenden Gruppe, dem vierwertigen metalloiden Silicium. Es bildet wie dieses eine gasförmige Wasserstoffverbindung BH_3 , wenn auch dieselbe noch nicht rein gewonnen ist und auch im festen Bor sich ein anderer Borwasserstoff festen Aggregatzustandes befindet. Wie Silicium entsteht es durch Reduktion seines Oxyds mit Aluminium bei hoher Temperatur, und das auf diesem Wege kristallisierte Bor, das aber mit wenig Aluminium legiert erhalten wird, ist von diamantähnlicher Härte und ähnlichem Glanze. Es ist ungleich beständiger gegen Oxydation und Salzbildung als das mit Magnesiummetall schon bei etwa 700° erhaltene amorphe Bor, so daß auch dieses Element, wie der Sauerstoff, in 2 allotropen Modifikationen ganz verschiedener Eigenschaften existiert.

Mit Stickstoff vereinigt es sich wie die Erdalkalimetalle zum Nitrid BN , das mit Wasser unter Bildung des Hydroxyds, der Borsäure, Ammoniak gibt, weil diese schwache Base mit der ebenfalls schwachen Säure kein hydrolysebeständiges Salz bildet. Durch Oxydation an der Luft oder mit Salpetersäure entsteht aus dem Element das Oxyd B_2O_3 , ein Säureanhydrid, das auch durch Glühen der natürlichen Borsäure, des Sassolins, entsteht und mit Wasser wieder zu Borsäure wird. Als nicht flüchtiges Säureanhydrid vermag es alle flüchtigen Säuren aus ihren Salzen auszutreiben, wie die Schwefelsäure und Salpetersäure, obwohl die Borsäure nur eine sehr schwache, d. h. wenig leitende Säure ist. Unter Wasserverlust entsteht aus der normalen oder Orthosäure mit 3 OH-Gruppen $B(OH)_3$ die einwertige oder Metasäure $O=B-OH$, wie bei allen mehrbasischen schwachen Säuren. Aber selbst ihre Monobasizität ist für die schwache Säure noch zu groß, um mit starken Alkalien wie Natron beständige Salze der Formel BO_2Na zu geben, es treten vielmehr mehrere Metaborsäuremoleküle, mindestens 4, zusammen, um unter Austritt von Wasser eine zweibasische Tetraborsäure zu bilden, deren beständiges Natriumsalz der Borax ist $Na_2B_4O_7$:



Solche komplexe Polysäuren bilden alle schwächeren Säuren — Kieselsäure, Phosphorsäure, Wolfram- und Molybdänsäure —, um ihr Ion $(BO_2)'$ durch Anlagerung von Neutralteilen (B_2O_3) zu verstärken: $2BO_2' + B_2O_3 = B_4O_7''$.

Borate schmelzen leicht, ebenso wie Borsäureanhydrid, zu durchsichtigen, glasartigen Schmelzen, denen ähnlich die von Salzen anderer nicht flüchtiger Säuren, Silikaten, Phosphaten erzeugt werden. Wie diese haben sie die

Eigenschaft, kleine Mengen Metalloxyd homogen zur Salzbildung oder auch Lösung aufzunehmen, oft unter schöner charakteristischer Färbung, die zur Erkennung der Metalle dient; es geschieht dies in den Boraxperlen am Platindraht oder Magnesiastäbchen. Dabei färbt das Oxyd des Chroms grün, des Kobalts tiefblau, des Nickels braun. Diese Lösungsfähigkeit des Borax für Metalloxyde bedingt seine Verwendung als Lötstein zur Reinigung der Metallflächen von Oxydüberzügen, die das Haften des Lotes beeinträchtigen. Bleiborat zeigt besonders starke Lichtbrechung und wird daher optischen Gläsern zugesetzt und auch für Edelsteinimitationen verwendet. In den Borosilikatgläsern vertritt das Boroxyd direkt einen Teil Kieselsäure, wodurch zwar das Erweichen begünstigt wird, aber der Ausdehnungskoeffizient beim Erhitzen sich vermindert, welche Eigenschaft für Thermometerglas, Lampenzylinder und chemisches Geräteglas (Jenaerglas) sehr wichtig ist. Die freie Borsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und findet sich daher im Dampf mancher heißer Quellen, z. B. in den toskanischen Maremmen (Fumarolen). Die glänzenden Blättchen werden als schwaches Antiseptikum benutzt und dienten früher auch zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln, sollen aber in größerer Menge giftige Eigenschaften zeigen.

Noch mehr als das Magnesium in der 2. Gruppe gehört hier das Aluminium zur zweiten Unterabteilung dieser Gruppe, der des Galliums mit den Homologen Indium und Thallium. Mit überraschendem Erfolg wurde vor der Entdeckung des Scandiums dieses Metall von Mendelejeff, der Lücke des periodischen Systems entsprechend, als Ekabor, das Gallium (Lecoq de Boisbaudran) aber als Ekaaluminium mit ihren entsprechend abgestuften Eigenschaften von ihm vorausgesagt. Wie das Gallium findet sich auch Indium (Reich und Richter) und das Thallium (Crookes) in der Zinkblende — Gallium etwa 1 : 100 000 —, und ihre Entdeckung im Flugstaubkanal und Bleikammerschlamm bei der Verarbeitung der Zinkblende auf Kammereschwefelsäure ist ein Triumph der Spektralanalyse. In regelmäßiger Verschiebung wandern die Spektrallinien der Metalle dieser Gruppe mit abnehmendem Atomgewicht und gleichzeitig abnehmender Basizität von hellgrün nach ultraviolett. Thallium brennt mit grüner Flamme, wie sein Name andeutet, Indium mit blauer Flamme und hat indigblaue Linien, Gallium violette, Aluminium nur Linien im ultravioletten Teil. Analog ändert sich die Dichte von etwa 12 beim Thallium zur Dichte 2,58 beim Aluminium. Der Schmelzpunkt dagegen, der regelmäßig von 290° für Thallium über 176° für Indium nach 30° bei Gallium sinkt, macht zum Aluminium den unerwarteten Riesensprung auf 700°.

Die Elemente dieser Gruppe sind wesentlich dreiwertig, Aluminium fast ausschließlich, Gallium auch zweiwertig, Indium und Thallium sowohl ein-, zwei- und dreiwertig. Gallium und Indiummetall werden einfach elektrolytisch aus Lösungen gefällt, das Thallium besser durch Zink. Es ist das Schnabeltier der Metalle genannt worden, weil es als einwertiges Metall einmal alkaliähnlich ist — Hydroxyd und Carbonat sind löslich, seine Salze sind isomorph mit analogen Alkaliverbindungen —, dann wieder silberähnlich — das schwarze Sulfid,

das Chlorid und Jodid sind unlöslich, das Fluorid ist löslich. Als dreiwertiges Metall ist es aber in seinen Verbindungen vollkommen ähnlich und isomorph mit den Verbindungen dreiwertigen Aluminiums, Galliums und Indiums.

Weitaus das wichtigste Element aber in der Gruppe ist das Aluminium, Aluminiumverbindungen. das, mit 7,8% an der Erdkrustenbildung beteiligt, in fast allen kristallinen Silikaten enthalten ist. Im Ton, der rein Kaolin heißt, ist es neben Kieselsäure, im Feldspat und Glimmer noch mit Alkalien oder Erdalkalien, als Doppelfluorid im Kryolith, der seiner leichteren Schmelzbarkeit wegen als Zusatz zur reinen Tonerde bei der schmelzelektrolytischen Darstellung des Metalls dient. In der Natur findet sich wasserhaltige Tonerde als Bauxit, nach seinem französischen Fundort Baux genannt. In der Lösung seines Natriumsalzes, des Aluminats AlO_3Na_3 , ist durch hydrolytische Spaltung die sehr schwache Säure AlO_3H_3 als Kolloid klar gelöst und daraus durch Zusatz von „Keimen“ kristallinen Hydrats die Umwandlung und Ausflockung dieser beständigeren Modifikation zu erreichen. Hydrolytische Spaltung erfahren auch die Aluminiumsalze der schwachen Säuren, insbesondere Acetat und Fluorid, aber auch Sulfat, die daher als Farbbeizen für Baumwolle Benutzung finden; denn beim Erhitzen der damit getränkten Stoffe wächst die Hydrolyse infolge der endothermen Wasserdissoziation und OH-Ionenbildung, und es flocken auf der Faser die Tonerde und basische Salze als Hydrogel aus, das den kolloiden Farbstoff, der sonst nicht darauf haftet, als Adsorptionsverbindung mit charakteristischer Farbe festhält, z. B. Alizarin kirschrot. Viele Salze anderer schwacher Basen, also vor allem Schwermetallsalze von Zinn, Chrom, Eisen, Titan, dienen als solche Metallbeizen in der Färberei. In ähnlicher Weise gebraucht man das Sulfat des Aluminiums und sein Doppelsalz, den Kalialaun $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, im Papierleim, indem in der Papierfaser vielleicht eine ähnliche Adsorptionsverbindung mit zugefügtem Harz und Tonerde entsteht. Auch zur Imprägnierung von Holz und als Desinfektionssubstanz hat Alaun Verwendung gefunden. Ein Metallsalz der schwachen Säure AlO_3H_3 , und zwar das Kobaltsalz, ist das bei Rotglut aus den Oxyden zu erhaltende Thénardsche Blau, das Magnesiumsalz ist der als Halbedelstein benutzte Spinell, das Berylliumsalz ist der Chrysoberyll, alle von der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{R}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{R}^{\text{II}} = \text{Mg, Be, Co}$).

In kristallisierter Form heißt das Aluminiumoxyd Korund, nach Diamant in der Härteskala der härteste Typus. Schön rot oder blau gefärbt durch Spuren isomorphen Chromoxyds bzw. vielleicht auch durch Kobaltoxyd heißt es Rubin bzw. Saphir, in anderen Farben, vielleicht durch Titanoxyd gefärbt, orientalischer Saphir, die sämtlich aus schmelzflüssiger Tonerde künstlich zu gewinnen sind. Braunrot durch Eisenoxyd ist es der Schmirgel, der als Schleifmaterial sehr wichtig ist.

Für die Elektrolyse der Tonerde und zur Erhaltung des flüssigen Zustandes (1000°) bedarf es bei der technischen Aluminiumdarstellung des Riesenstroms von 8000 Amp. für 1 qm Elektrodenfläche und zur Gewinnung von 1 kg Metall sind ca. 30 Kilowattstunden = 40 PStunden erforderlich. Kohle dient als Anode und verzehrt sich dabei durch Oxydation zu Kohlenoxydgas.

Der große Aufwand an Energie zur Abscheidung wird annähernd umgekehrt auch wieder frei, wenn das Metall sich zu Oxyd oxydiert, so daß selbst bei Verwendung von exothermem Eisenoxyd als Sauerstoffträger die Temperatur eines Gemischs von pulverisiertem Aluminium und Eisenoxyd — Goldschmidts Thermit — bis auf 3000° steigen kann. Es dient dazu, Eisenbrüche beispielsweise bei Bahnschienen auf der Strecke lokal zu vernieten oder zu verschweißen, wobei das freigewordene schmelzflüssige Eisen gleichzeitig zur Lasche an der Bruchstelle wird, während die spez. leichtere Tonerdeschlacke in der Hitze vor Oxydation schützt: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$.

In gleicher Weise dient das Verfahren auch zur Reindarstellung kohlefreier anderer schwerflüssiger Metalle und ihrer Legierungen, so von Chrom, Mangan, Titan, Vanadin u. a., deren Oxyde im Magnesiatiegel mit Aluminiumpulver gemischt und ohne Erhitzung von außen durch eine einfache besonders lebhaft chemische Reaktion einer „Zündkirsche“ aus Aluminiumpulver und Chlorat zur Einwirkung gebracht werden. So gewinnt man Ferromangan, Ferrowolfram, Ferrochrom, Chrommangan u. a., die als Zusätze bei der Spezialstahlfabrikation dienen. Bei der Darstellung von Chrom besteht die kristallisierte Tonerde aus Rubinen, indessen zu dünn infolge schneller Abkühlung, um als Schmucksteine zu dienen, nur brauchbar als harte Achsenlager für Uhrwerke u. dgl. Die hohe Wärmeentwicklung bei der Oxydation bedingt auch die Verwendung des Aluminiums als Zusatz für Sprengstoffe, die einen Sauerstoffträger, z. B. Ammoniaksalpeter, und außerdem gasliefernde Komponenten enthalten.

Das zinnweiße, d. h. bläuliche Metall ist walz- und schweißbar und durch sein geringes spez. Gewicht und seine gute elektrische Leitfähigkeit, die halb so groß wie die des Kupfers ist, geeignet als Leiter bei großen Stromstärken zu dienen. Die große Oxydationsfähigkeit des Metalls durch Luft und Wasser bleibt durch den Schutz des Oberflächenoxyds beschränkt, als Amalgam aber wird es sofort vom Wasserdampf der Luft lebhaft oxydiert. Seine Verwendungsfähigkeit in der Metallverarbeitung ist durch seine geringe Zug- und Druckfestigkeit und seine Salzbildung mit starken Säuren und Basen beschränkt, die es unter Wasserstoffentwicklung zersetzen: $\text{Al} + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3\text{H}$; $\text{Al} + 3\text{KOH} = \text{AlO}_3\text{K}_3 + 3\text{H}$. Nur schwachen Säuren und Basen vermag das Metall und das sowohl schwachsaure wie schwachbasische Oxyd zu widerstehen, so daß es zu Kochgeschirren und Infusionskesseln dient oder in Legierungen verwendet wird. Magnalium mit 10 bis 25% Magnesium ist eine solche spez. leichte Legierung, und die goldfarbige Stahlbronze mit 5 bis 12% Aluminium neben Kupfer und wenig Bor wird wegen ihrer Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Durchbiegen zu Wagebalken u. a. benutzt.

In verdünnter Salpetersäure löst sich Aluminium auffallenderweise nicht, indem sich auch hierbei oberflächlich eine widerstandsfähige Oxydschicht bildet. Man bezeichnet dieses Phänomen unerwarteter Reaktionslosigkeit, das viele Metalle unter wechselnden Bedingungen zeigen, z. B. Tantal, Platin, insbesondere aber Eisen und Chrom in Salpetersäure, als Passivität. Ob in allen Fällen eine indifferente Deckschicht die Ursache bildet, ist noch nicht

ausgemacht, aber wahrscheinlich. Mit Stickstoff verbindet sich Aluminium ebenfalls direkt unter Bildung von Nitrid AlN und wird daher zur Vermeidung von Gaslunkern in der Eisengießerei dem Guß zugesetzt, gemeinsam mit dem gleichermaßen befähigten Titan (Lunkerthermit). Die Bildung von Nitrid aus Stickstoff vollzieht sich auch mit einem erhitzten Gemenge von Tonerde und Kohle: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 2\text{N} = 2\text{AlN} + 3\text{CO}$, und da die Nitride mit Wasser Ammoniak bilden, so wird dieser Prozeß künftig vielleicht von hoher Bedeutung für die Stickstoffdüngung werden.

Vierte Gruppe des periodischen Systems. Typisch vierwertig sind die beiden Glieder der zwei kleinen Perioden dieser Gruppe, der Kohlenstoff und das Silicium. Nur im Kohlenoxyd CO ist der Kohlenstoff sicher zweiwertig und vielleicht noch in wenigen organischen Verbindungen, z. B. der Blausäure $\text{C}=\text{N}-\text{H}$, während vom Silicium eine andere als die Vierwertigkeit nicht sicher bisher festgestellt ist. Dreiwertig ist der Kohlenstoff vielleicht im Triphenylmethyl $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\text{III}}$. Beide Elemente sind durchaus Metalloide mit gasförmigen Wasserstoffverbindungen, von denen die des Kohlenstoffs in großer Zahl bekannt sind, z. B. Methan CH_4 , Äthylen C_2H_4 , Acetylen C_2H_2 . Auch ihre Homologen in den drei großen Perioden, das Titan, Zirkon, Cer und Thor und auch die nähern Homologen des Siliciums, die Metalle der Untergruppe Germanium, Zinn, Blei sind nur schwach basischer Natur, so daß ihre löslichen Salze, selbst die des Bleis, hydrolytisch gespalten sind; um so weniger basisch sind sie natürlich, je höher die Wertigkeit ist. So zeigt sich das Oxyd zweiwertigen Zinns SnO noch basischer Salzbildung, d. h. mit Säuren, fähig, während das Oxyd vierwertigen Zinns als Zinnsäure mit Basen Salze, die Stannate, gibt. Das sehr seltene Germanium (Cl. Winkler) des Argyroditminerals hat ein dem Zinn sehr ähnliches Aussehen und analoge chemische Eigenschaften, ist also auch zwei- und vierwertig, steht aber dem Silicium ebenfalls nahe, kristallisiert regulär und bildet eine gasförmige Wasserstoffverbindung GeH_4 . Seine Eigenschaften sind als die eines hypothetischen Ekasiliciums von Mendelejeff sehr vollkommen auf Grund des periodischen Systems vorausgesagt worden. Sein Schmelzpunkt, etwa 900° , bildet den Übergang vom Silicium, das bei Weißglut schmilzt, zu dem Zinn, dessen Schmelzpunkt 233° noch niedriger liegt als der des Bleis 334° . Das spez. Gewicht des Bleis 11,25 ist am größten, die Dichte vom Zinn ist nur 7,3, vom Germanium 5,5 und vom Silicium 2,5.

Die Gruppe des Titans, deren Oxyde zu den Erden zählen, ist ebenfalls vierwertig, sogar ausschließlich das Zirkon und Thor, das Cer auch dreiwertig, vom Titan sind dazu noch Verbindungen mit zweiwertigem Metall bekannt. Titan ist am verbreitetsten, es kommt aber nicht in großen Mengen vor. Sein an sich farbloses Oxyd TiO_2 findet sich polymorph in der Natur und ist durch Verunreinigungen braun bis schwarz als Rutil, Brookit und dann schließlich als der sehr verschiedenfarbige Anatas. Es bildet mit Basen unbeständige oder unlösliche Salze, die Titanate. Die Salze dreiwertigen Titans haben ein violettes Ion, entstehen durch Reduktion und sind ihrerseits Reduktionsmittel. Es

gibt noch ein höheres Oxyd, das mit Hydroperoxyd aus Verbindungen des vierwertigen Titans entsteht und daher kein Polyoxyd, sondern ein Peroxyd oder richtiger vielleicht eine Persäure ist, $\text{TiO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OOH} \end{matrix}$, und durch ihre charakteristische Orangefärbung dem Nachweis von Hydroperoxyd und seinen Abkömmlingen, auch zur Titanbestimmung dient.

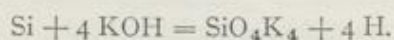
Das Zirkon (Klaproth) findet sich in der Natur als Erde ZrO_2 , oder als silikatisches Mineral gleichen Namens ZrSiO_4 , als braunroter Schmuckstein Hyazinth genannt. Das Thor (Berzelius) findet sich analog im Thorianit, der 75% Thorerde neben Uran und Cer enthält, im Thorit als Silikat ThSiO_4 und im Monazit, einem Gemisch mit Cerosilikat und den Phosphaten der sog. seltenen Erden der dritten Gruppe. Wie diese, und wie Kalk und Magnesia, strahlt Zirkonerde bei hoher Temperatur viel Licht aus; ihr Gemenge mit Thorerde und Magnesia bildet die Stiftmasse der Nernstlampe, die aber erst mit steigender Temperatur den elektrischen Strom leitet und daher vorgewärmt werden muß. Darauf beruht auch die Verwendung von Ceri- und Thorerde im Verhältnis von 0,9 zu 99,1% in den Auerglühkörpern, die durch Tränken von Baumwollgeweben mit dem Nitratgemisch der beiden Metalle und durch Glühen in sehr heißer Preßgasflamme hergestellt werden. Für den Transport wird die Form des Oxydskeletts durch einen leicht abbrennbaren Überzug geschützt. Die hohe Lichtstärke des Auerlichts kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß dem orangebraunen Ceroxyd CeO_2 , das sich in nur kleiner Menge auf dem sehr voluminösen weißen Thoroxyd ThO_2 in feinsten Verteilung befindet, eine auswählende Strahlung für kurzwelliges Licht eigentümlich ist, so daß das langwellige ultrarote und energiereiche zur Steigerung der Temperatur ausgenutzt wird; deren fünfter Potenz proportional aber wächst die Lichtstärke. Begünstigt wird dies noch durch die geringe spez. Wärme des Thoroxyds und seine große Porosität. Natürliche Zirkonerde findet Verwendung als Material, das selbst außerordentlich hohen Temperaturen ohne zu schmelzen widersteht. Als Trübungsmittel für weiße Emaile vermag es infolge schwer entfernbaren Eisenspuren das gebräuchliche Zinnoxid noch nicht zu ersetzen. Durch den leichten Valenzwechsel bei Cero- und Cerisalzen kommt eine katalytische Wirkung für die Sauerstoffübertragung bei gewissen Autoxydationen zustande, indem sich schnell mit Sauerstoff das Cerisalz bildet, das ebenso schnell an den oxydationsfähigen Akzeptor den Sauerstoff unter Rückbildung von Cerosalz abgeben kann. Thorerde hat sich neuerdings als Katalysator bei hohen Temperaturen für Wasserstoffübertragung bewährt.

Die vierwertigen Fluoride der schwachen Basen von Titan, Zirkon und Thor bilden isomorphe Komplexe wie das Kaliumfluortitanat K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , K_2ThF_6 . Aus der Schmelze dieser können elektrolytisch oder durch metallisches Natrium die freien Metalle gewonnen werden, die kristallisiert auch aus ihren Oxyden durch Aluminium entstehen. In feiner Verteilung sind die Metalle selbstentzündlich, in derben Kristallen, durch eine Oxydhaut geschützt, beständig. Von ihnen hat Thorium das größte spez. Gewicht 11, Titan das kleinste. Titan

verbindet sich leicht mit Stickstoff zu Nitriden verschiedener Zusammensetzung. Das Cermetall wird durch Schmelzelektrolyse aus den Chloriden kathodisch gewonnen und findet als Legierung mit Eisen — zur feinen Verteilung und Härtevergrößerung — in den Zündsteinen der automatischen Feuerzeuge Verwendung zwecks Bildung heißer Funken durch Reibung oder Schlag, die dann ein brennbares Gasgemisch von Holzgeist oder Benzin und Luft entzünden. Reines Cer schmilzt bei 623°, die andern Elemente erst bei vollkommener Weißglut.

Silicium ist nur quantitativ das weitaus wichtigste Element dieser Gruppe, Kohlenstoff als die wesentlichste Energiequelle (Heizstoff) und als Träger des Lebens — er ist zu 17¹/₂% im menschlichen Körper enthalten — besitzt als Grundstoff der gesamten organischen Chemie ungleich größere Bedeutung. Ihre Verbindungen haben naturgemäß analoge chemische Zusammensetzung und sind dennoch ganz verschieden. Dem bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen sauren Kohlendioxydgas, dem Anhydrid der Kohlensäure, CO₂, entspricht das saure Siliciumoxyd, das Anhydrid der Kieselsäure, SiO₂, das aber erst bei 1700° schmilzt. Ihr Unterschied im chemischen Verhalten kommt am besten darin zum Ausdruck, daß sie sich miteinander zu einer farblosen kristallisierten chemischen Verbindung der Formel SiC, dem Carborundum, vereinigen. Silicium wird wegen seiner diamantähnlichen Härte als Schleifmittel benutzt und bei der hohen Temperatur des elektrischen Widerstandofens aus einem Gemenge von Kieselsäure (Sand) und Kohle hergestellt unter Entwicklung von Kohlenoxyd: SiO₂ + 3C = SiC + 2CO. Bei weniger Kohle soll sich das dem Kohlenoxydgas CO analoge SiO, das Silicon, bilden, das aber nur bei höchsten Temperaturen etwas flüchtig ist. Die Erwartung, daß sich entsprechend der organischen Chemie des Kohlenstoffs eine Siliciumchemie mit analogen Verbindungen würde finden lassen, hat sich nicht bestätigt. Nur einige Substanzen konnten dargestellt werden, welche analoge chemische Zusammensetzung, sonst aber nichts Gemeinsames haben mit den entsprechenden organischen Körpern, die C statt Si enthalten, z. B. das Siliciumchloroform SiHCl₃, die Silicooxalsäure Si₂O₄H₂, das Silicohexan Si₂H₆.

Kohlenstoff und Silicium kommen wie das Bor in mehreren Modifikationen Allotropie. vor. Amorphes Silicium entsteht bei relativ niedriger Temperatur aus Kieselsäure durch Reduktion mit unedlen Metallen wie Magnesium als weiches dunkelbraunes Pulver ohne elektrische Leitfähigkeit. Im elektrischen Lichtbogenofen aus Kieselsäure durch Kohlenstoff und Eisen oder Carborundum reduziert: SiO₂ + 2 SiC = 2 CO + 3 Si, ist es kristallisiert, hat die Härte von Quarz und leitet die Elektrizität wie ein Metall. Seine Legierung mit Eisen — Ferrosilicium — findet Verwendung als Zusatz bei der Stahlerzeugung, siliciumreiche Legierungen auch zur Wasserstoffentwicklung mit Alkali für militärische Luftschiffahrtzwecke, weil diese festen Reagenzien im Gegensatz zu flüssigen Säuren leicht transportabel sind:



Allotropie des
Kohlenstoffs.

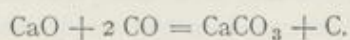
Vom Kohlenstoff gibt es außer der amorphen Kohle zwei kristallisierte Modifikationen, zwischen denen der allergrößte Unterschied besteht, der hexagonale, graue und den elektrischen Strom gut leitende Graphit, einer der weichsten aller Stoffe, und der härteste, der reguläre, durchsichtige, nichtleitende Diamant. Die unbeständigste Form ist natürlich die amorphe Kohle, die primäre Stufe der fossilen Kohlenstoffbildung, sei es als Torf, als Braunkohle, Steinkohle oder Anthracit — bis zu 98% C — mit kontinuierlich steigendem Gehalt an Kohlenstoff entsprechend kürzerer oder längerer Verkohlungszeit der Pflanzensubstanz. Sie zeigt bei der Oxydation zu Kohlensäure die größte Verbrennungswärme, nämlich 97 650 cal, wesentlich beständiger ist Graphit mit nur 94 810; da Diamant pro Grammatom, also für 12 g, nur 94 310 cal entwickelt, so folgert man, daß er die beständigste Modifikation ist in Übereinstimmung mit seiner wesentlich größeren Dichte 3,5, während Graphit nur 2,2, Kohle 1,8 hat. Da aber Diamant beim Erhitzen unter Luftabschluß in Graphit übergeht, so ist nur unterhalb dieser Umwandlungstemperatur der Übergang von Graphit in Diamant möglich, was in Anbetracht der genannten geringen Wärmedifferenz mit abnorm geringer Geschwindigkeit, praktisch ohne geeigneten Katalysator überhaupt nicht verlaufen wird. Falls die Stufenfolge der Verbrennungswärme bei Graphit und Diamant sich mit steigender Temperatur durch Änderung der spez. Wärmen umkehrt, d. h. die spez. Wärmen sich verschieden ändern, so könnte Graphit die beständigere Stufe werden und dann die Umwandlung in den nunmehr unbeständigen Diamanten, der bei höherer Temperatur erst beständig wird, mit der damit verknüpften größeren Geschwindigkeit verlaufen. Es ist indessen auch möglich, daß der Übergang von Diamant in Graphit gar keinen Umwandlungspunkt darstellt, die beiden Stoffe vielmehr monotrop sind, wie Arragonit und Kalkspat, Diamant also stets die unbeständige Form ist. Dann ist seine Bildung bei chemischen Vorgängen, wie die des unbeständigen Arragonits, dennoch aber möglich nach der Stufenregel als die einer primären Übergangsstufe, die durch Abschrecken erhalten bleiben kann, indem dann die Umwandlung in den beständigen Graphit unendlich langsam vor sich geht. Jedenfalls scheint es gelungen zu sein (Moissan), den in schmelzendem Eisen, also bei 1200 bis 1500°, gelösten Kohlenstoff nach dem Abschrecken der Schmelze unter dem ungeheuren Drucke, infolge der Ausdehnung des Eisens beim Erstarren unter der kalten Metallkruste, bei der herrschenden hohen Temperatur im Innern als Diamant kristallisieren zu lassen. Entsprechend der größeren Dichte des Diamanten wird Druck bei seiner Bildung zwar förderlich sein, soll aber nach neuen Erfahrungen entbehrt werden können.

In der Natur fand sich Diamant bisher noch nicht auf unzweifelhaft primärer Lagerstätte, sondern alluvial im angeschwemmten Geschiebe, Flußsande usw., in verwittertem Schiefer oder in blauem Serpentinon. Der größte bisher gefundene ist der von Pretoria im Gewicht von 3022 Karat (also ca. 600 g). Unreiner schwarzer „Carbonado“ wird zum Bohren in hartem Gestein verwendet und als Schleifmaterial für Schmuckdiamanten. Die hohe

Lichtablenkung und Lichtstreuung zugleich rufen das schöne Farbenspiel hervor, das mit Härte, Glanz und Seltenheit, zuweilen neben schöner Färbung seinen Wert bedingt. Auch Diamant verbrennt, nach dem anfänglichen Erhitzen zwecks Beschleunigung, wie Graphit und Kohle in Sauerstoff unter hellem Glanze zu Kohlensäure.

Neben natürlichem blättrigem Graphit, d. h. Schreibstiftmaterial (Wasserblei) des Urgebirges wird künstlicher Graphit aus Kohle gewonnen (Acheson) durch Abdestillation der Verunreinigungen, und als Schmiermaterial gegen Reibung unter hohem Druck benutzt, während der natürliche Graphit wegen seiner Unschmelzbarkeit zu Schmelzgefäßen, ferner als leitender Überzug der Matrizen Elektroden, der feinere Graphit aber nach Tonzusatz, welcher seine Härte bestimmt, für Bleistifte dient. Als Elektroden- und Lichtbogenmaterial wird er meist ersetzt durch leitenden Retortengraphit, der aus kohlenstoffhaltigen Gasen, Acetylen, Petroleum, durch Dissoziation bei höherer Temperatur entsteht, zwar ein guter Leiter, aber sehr hart und daher kein wahrer Graphit ist. Mit konz. Salpetersäure entsteht aus Graphit die Graphitsäure und weiterhin Mellithsäure, von der man weiß, daß sie ein Benzolderivat mit 12 Kohlenstoffatomen ist, deren je sechs einen Ring bilden. Da erfahrungsgemäß durch diesen Vorgang der Oxydation nur Molekülzertrümmerungen stattfinden, so muß auf ein wesentlich größeres Molekül des Graphits geschlossen werden.

Die fossile amorphe Kohle entsteht in der Natur aus Pflanzenresten durch einen langsamen Vermoderungsprozeß unter Abgabe von Wasser, Kohlendioxyd und Methan, ihre feinste Verteilung, der Ruß, durch unvollständige Verbrennung von Gasen, z. B. von Acetylen, oder durch Erhitzen von Kohlenoxyd mit Kalk:



Dies Verfahren dient auch zur Entfernung des relativ schweren Kohlenoxyds von den spez. leichten Heizgasen der Kohlen — Wasserstoff und Methan — für Luftschiffahrtzwecke. Der Ruß findet als Farbe (Frankfurter Schwarz oder chinesische Tusche) Verwendung. Je nach dem Ausgangsmaterial erhält man Kohle mit mehr oder weniger Verunreinigungen durch Salze, wie Kaliumkarbonat (Holzasche) u. a., die als Holz-, Tierkohle, Knochen- und Blutkohle bezeichnet werden. Die letztere dient wegen ihrer großen Oberfläche zur Adsorption von andern amorphen Kolloiden aus Flüssigkeiten, oder auch zur Absorption von Gasen und wird daher zur Reinigung von Trink- und Abwässern, zur Entfärbung von Zuckersaft u. ä., zur Aufnahme von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus der Luft und infolge der durch Sauerstoffabsorption bedingten Oxydationswirkung auch als Antiseptikum benutzt. Koks ist der Rückstand trockener Destillation von Kohle, die noch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel von den Pflanzensubstanzen enthält, wodurch hierbei neben dem Teer und Ammoniak das Leuchtgas entsteht, das nach seiner Reinigung von einem Teil der Kohlensäure und kleinen Mengen Blausäure und Schwefelwasserstoff folgende Gase enthält: etwa 40 bis 50% Wasserstoff, 30 bis 40% Methan, 7 bis 9% Kohlenoxyd, 3 bis 5% schwere

Kohlenwasserstoffe — Acetylen und Äthylen —, 2% Kohlensäure, einige Prozent Stickstoff und wenig Sauerstoff.

Bei der vollkommenen Verbrennung von Koks entsteht Kohlendioxyd, das oberhalb 2000° sich zersetzt zu Kohlenoxyd und Sauerstoff: $\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{O}$. Bei Gegenwart von überschüssiger Kohle dagegen bildet sich schon oberhalb 500° Kohlenoxyd: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, so daß bei der Reduktion von Metalloxyden mit Kohle im Hochofen in Anbetracht der für genügende Geschwindigkeit notwendigen hohen Temperatur nur ein Bruchteil des primär gebildeten Kohlenoxyds vollständig oxydiert und ausgenutzt wird; denn schon oberhalb 900° entsteht fast nur Kohlenoxyd. Weil ferner beim Übergang von 1 Mol. Kohlenoxyd in 1 Mol. Kohlensäure durch das oxydierende Metalloxyd sich das Gasvolumen nicht ändert, so würde auch eine Druckänderung im Hochofen nach Le Chateliers Satz vom verschiebbaren Gleichgewicht keinen Einfluß haben. Es werden daher diese kohlenoxydhaltigen Hochofengase (Gichtgase) in besonders konstruierten Motoren nochvollständig durch Verbrennung zu Kohlendioxyd ausgenutzt.

Die Darstellung von Kohlensäure aus Kohle ist deshalb nur bei niedriger Temperatur möglich und die von Kohlenoxyd unmöglich, weil die Aufnahme des zweiten Sauerstoffatoms mit mehr als der doppelten Wärmeentwicklung verknüpft ist, als die des ersten, so daß anstatt Kohlenoxyd die Kohlensäure entsteht, solange sie noch neben Kohle beständig ist. Als Generatorgas bezeichnet man das bei hoher Temperatur aus Kohle und Luft entstehende Heizgas, das demnach aus Kohlenoxyd und Stickstoff neben kleineren Mengen Kohlensäure besteht. Aus glühender Kohle und Wasserdampf entstehen bei 1200° unter Wärmeaufnahme und Abkühlung gleiche Volumina Kohlenoxyd und Wasserstoff, d. i. Wassergas, neben wenig Kohlensäure, deren Menge bei niedrigerer Temperatur wächst. Sein Gemisch mit Generatorgas, das durch erneutes Heißblasen der abgekühlten Kohle mit Luft bzw. durch direktes Blasen mit Luft und Wasserdampf entsteht, heißt Halbwassergas (Dowson). Der bequemen Dosierung, der völligen und schnellen Verbrennung wegen, die höhere Temperatur erreichen läßt, dienen sie technisch vielfach statt Kohle zur Heizung, wiewohl diese Vorteile mit einem Wärmeverlust von etwa 8% bei der Darstellung erkauft werden.

Kohlenoxyd CO ist farblos, geruchlos und brennt mit blauem schwachem Licht, das aber im Überschuß von Luft durch Kohlensäurebildung farblos wird. Da man unter Verbrennung eine schnelle Reaktion bei mindestens etwa 500° versteht, die bei Gasen mit Flammenbildung verläuft, so ist auch umgekehrt Sauerstoff in Kohlenoxyd brennbar. In der Flamme des Bunsenbrenners, bei dem aus einer Düse Leuchtgas ausströmt und seitlich aus Zuglöchern Luft mit sich reißt, zeigt sich dementsprechend ein innerer blauleuchtender Kegel der Verbrennung von Luftsauerstoff im Gas, das dann im äußeren Kegel durch Außenluft völlig verbrennt. An der Grenze beider ist die heißeste Stelle mit etwa 2000° , so daß ein sehr feiner Platindraht, dessen Schmelzpunkt 1725° ist, darin schmilzt. Durch den Gasüberschuß wird an der Austrittsstelle des

Brenners die Temperatur niedrig gehalten und im Verein mit genügender Strömungsgeschwindigkeit des Gases ein Zurückschlagen der Verbrennung verhütet. Ohne Mischung mit Luft brennt Leuchtgas mit leuchtender Flamme, indem die Produkte unvollständiger Verbrennung im Innern der Flamme, Äthylen, Acetylen und Kohlenstoff, durch die hohe Temperatur, welche von außen her durch Luft erzeugt wird, Licht ausstrahlen. Der Bunsenbrenner des Auerlichts aber bedarf zur Erzeugung einer hohen Temperatur nur eines Heizgases, nicht eines Leuchtgases. Der Giftigkeit des Kohlenoxyds wegen kann das sonst sehr geeignete Wassergas ausgedehnte Verwendung hierzu nicht finden.

Kohlenoxyd verdrängt aus dem roten Oxyhämoglobin des Blutes den Sauerstoff, verbindet sich mit dem Hämoglobin und bildet ein kirschrotes Kohlenoxydhämoglobin, das nur langsam wieder aufnahmefähig wird für Sauerstoff, so daß Erstickung des Organismus eintritt. Völlig trocken reagiert Kohlenoxyd nicht mit Sauerstoff, als Katalysator muß eine Spur Wasser mitwirken. Mit Natron bildet sich bei 200° aus Kohlenoxyd das Ameisensaure Natrium: $\text{NaOH} + \text{CO} = \text{HCOONa}$, aus dem bei 360° unter Wasserstoffabspaltung oxalsaures Natrium technisch gewonnen wird: $2\text{HCOONa} = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{O}_2\text{Na}_2$.

Das Kohlendioxyd ist kein neutrales Gas wie Kohlenoxyd, es bildet Kohlensäure. vielmehr mit Basen Salze, die Carbonate. Es löst sich im Wasser zu etwa gleichem Volumen, und wie allgemein bei Gasen wächst die Löslichkeit proportional dem Gasdrucke, da Wasser nicht merklich sein Volumen durch Druck ändert. Bei Druckaufhebung entweicht langsam der Überschuß, z. B. in dem natürlichen Sprudelsäuerling oder den künstlichen Kohlensäurewässern. In Sekt und Bier entsteht Kohlensäure neben Alkohol durch Vergärung von Zucker. Das Gas ist etwa um die Hälfte schwerer als Luft, es sammelt sich daher am Boden der Gärungskeller und in den Höhlen natürlichen Vorkommens, z. B. der Hundsgrotte in Neapel, an. In Burgbrohl am Rhein z. B. entströmen mehr als 300 kg täglich der Erde. Kohlendioxyd kommt als Flüssigkeit von 35 Atm. Dampfdruck bei 0°, 77 Atm. bei 31,5° in Stahlzylindern in den Handel; ihre kritische Temperatur ist 31,5° C. Ihr hoher Gasdruck dient als leichttransportable motorische Kraft zur Hebung von kleinen Flüssigkeitsmengen, z. B. in Bierdruckapparaten. Der Schmelzpunkt — 57° liegt höher als der Siedepunkt bei Atmosphärendruck, so daß der feste Kohlensäureschnee direkt vergast, ohne sich zu verflüssigen, und infolge der Temperaturerniedrigung, welche die Verdampfung der flüssigen Kohlensäure bedingt beim Ausfließenlassen aus dem Stahlzylinder, sich nur dieser feste Schnee bildet. Erst unter Druck schmilzt Kohlensäure, weil dadurch der Siedepunkt sich über den des Schmelzpunkts hinaus erhöht. Der starke Wärmeverbrauch beim Entspannen der Flüssigkeit macht sie geeignet zur Kälteerzeugung, besonders in Mischung mit Äther als schwer gefrierbare und benetzende Flüssigkeit. Aus eben dem Grunde dient Kohlensäure als Betriebsflüssigkeit für Kältemaschinen zur Eisfabrikation.

In wäßriger Lösung ist das Kohlendioxyd als schwache zweibasische Säure vorhanden: H_2CO_3 . Die Carbonate selbst der starken Alkalien, Soda und

Pottasche, sind daher hydrolytisch gespalten, die andern sind unlöslich. Die primären Carbonate sind oft löslich, wodurch Kalk, Blei und Eisenoxydul in natürlichen kohlensäurehaltigen Wassern in Lösung gehalten werden, beim Erhitzen aber oder beim Stehen an der Luft unter Abgabe von Kohlensäure ausfallen. Weil die schwache Säure wenig löslich und auch flüchtig ist, so wird sie von stärkeren und beständigeren Säuren aus den Salzen unter Aufbrausen ausgetrieben, schon von Essigsäure, was zur Erkennung von Carbonaten dient. Kaliumpercarbonat, das Salz der Kohlenperoxydsäure $\text{CO} \begin{array}{c} \text{OKKO} \\ \text{O} \cdot \text{O} \end{array} \text{CO}$, wird wie die Überschweifelsäure anodisch elektrolytisch aus abgekühlter Pottaschelösung gewonnen, ist aber hydrolytisch stark gespalten und zersetzt sich leicht.

Carbide nennt man die Verbindungen von Kohlenstoff mit Metallen, die aus den Komponenten entstehen, meist aber, wie Carborundum oder Siliciumcarbid, aus den Oxyden mit Kohle unter Kohlenoxydentbindung hergestellt werden. So entsteht das Aluminiumcarbid, Al_4C_3 , als Nebenprodukt der schmelzelektrolytischen Darstellung von Aluminium; Calciumcarbid CaC_2 aus Kalk und Kohle im elektrischen Widerstandsofen als durchsichtige Kristalle. Durch Zersetzung mit Wasser oder Säuren entstehen daraus neben den Metalloxyden die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, Methan aus Aluminiumcarbid, Acetylen aus Calciumcarbid:

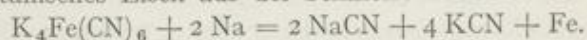
$\text{C}_3\text{Al}_4 + 12 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{CH}_4 + 4 \text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$.
Sie sind meist von großer Härte, und einige stehen dem regulär kristallisierenden Kohlenstoff, dem Diamant, darin kaum nach.

Methan oder Sumpfgas, CH_4 , entsteht durch Gärung der Cellulose neben Kohlensäure: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 3 \text{CO}_2 + 3 \text{CH}_4$, und findet sich daher in den Höhlungen der Kohlenlager, wo es die gefährlichen schlagenden Wetter bildet, wenn es sich mit Luft (6 bis 12 Vol.) mischt. Durch das feinmaschige Drahtnetz der Davyschen Grubenlampe findet eine Explosion des Gemisches nur im Innern der brennenden Lampe statt, die dabei verlischt und so die Gefahr anzeigt, während die Abkühlung des brennenden Gases durch das Drahtgitter die Fortpflanzung nach außen verhindert. Methan ist der einfachste gesättigte Kohlenwasserstoff und entsteht als Zersetzungsprodukt in den natürlichen Petroleumlagern oft in ungeheurer Menge. In Siebenbürgen entwich 1910 einer Quelle täglich ein Gasstrom von 1 Million cbm Methan, dessen lebendige Energie allein einer Arbeitsleistung von fast 200 PS entsprach. Methan hat, auf gleiche Volume berechnet, fast den 4fachen Heizwert (9540 Cal/cbm) des Wasserstoffs, Acetylen hat den 5fachen, und sie dienen daher beide zur autogenen Schweißung statt des Wasserstoffs.

Acetylen C_2H_2 wird mit viel Luft gemischt auch zur Beleuchtung benutzt. Da es indessen eine endotherme Verbindung ist, deren Zersetzung freiwillig unter Rußbildung verlaufen kann: $\text{C}_2\text{H}_2 = 2\text{C} + \text{H}_2$, und daher durch einen Katalysator nur eingeleitet zu werden braucht, um zur Explosion zu führen, so darf es als Flüssigkeit unter Druck nicht transportiert werden. In Aceton

dagegen lösen sich 25 Volumen bei 1 Atm. Druck auf, und diese Lösung soll sogar unter Druck ungefährlich sein und dient daher als transportable Beleuchtungsquelle. Durch seinen großen Luftbedarf zur Explosion ist es besonders gefährlich, da es noch mit 20 Vol. Luft explodiert. Als endotherme Verbindung entsteht es direkt aus den Komponenten bei der hohen Temperatur des Lichtbogens.

Bei Gegenwart von Stickstoff entsteht hierbei die endotherme Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure CNH, so genannt, weil sie nicht wie die meisten anderen Säuren sauerstoffhaltig ist. Sie ist das Spaltprodukt einer komplizierten Zuckerverbindung der bitteren Mandeln und kommt in vielen Pflanzen vor. Sie ist ganz außerordentlich giftig durch die stark reduzierende Wirkung ihres zweiwertigen Kohlenstoffatoms, wodurch sehr schnell die Atmung gelähmt wird. Als Gegenmittel dient Hydroperoxyd, das die Blausäure zu unschädlichen Produkten oxydiert. Ein Salz, das Natriumcyanid, wird in der Hauptsache zur Goldextraktion verwendet; seine Darstellung erfolgt auf verschiedene Weise, z. B. durch Erhitzen von Natriumamid mit Kohle: $C + NH_2Na = H_2 + C \equiv N - Na$, oder das Kaliumsalz auch bei höherer Temperatur aus Pottasche, Kohle und Ammoniak: $K_2CO_3 + 2 NH_3 + C = 2 KCN + 3 H_2O$; schließlich entsteht auch im Kohlelichtbogen aus Ammoniak die Blausäure, die mit Alkali die Salze erzeugt. Blausäure ist eine sehr schwache flüchtige Säure, die daher selbst von der schwachen Kohlensäure aus ihren Salzen ausgetrieben wird. Ihr schwaches Ion CN' verstärkt sich daher gern durch Anlagerung von Cyaniden zu Cyanidkomplexen, wodurch Salze sehr beständiger komplexer Säuren entstehen, z. B. das nicht mehr giftige gelbe und rote Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6$ bzw. $K_3Fe(CN)_6$. Sie werden so genannt, weil sie früher aus dem Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Blut gewonnen wurden. Das Ferrisalz der komplexen Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4Fe(CN)_6$, ist das unlösliche Berlinerblau der Formel $Fe_4^{III}[Fe(CN)_6]_3$. Das Ferrosalz der Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3Fe(CN)_6$, ist das ähnliche unlösliche Turnbullsblau der Formel: $Fe_3^{II}[Fe(CN)_6]_2$, die beide schönen Kupferglanz zeigen und in der Druckerei, sowie als Malerfarbe Verwendung finden. Früher bildeten sie auch den Farbstoff für das preußische Militärtuch, der auf der Faser durch Einwirkung beider löslicher Reagenzien erst entstand. Auch das Cyan des Leuchtgases wird in der Form der blauen Komplexe im Wäscher und der Reinigungsmasse der Leuchtgasfabrikation erhalten. Aus Ferrocyankalium gewinnt man durch Glühen mit metallischem Natrium neben Cyankalium ebenfalls Cyannatrium, wobei sich metallisches Eisen aus der Schmelze absetzt:



Das eigentliche Cyan (CN)₂ ist ein brennbares Gas, das direkt aus Kohlenstoff und Stickstoff im Lichtbogen endotherm entsteht.

Die Kieselsäure findet sich in verschiedenen Modifikationen in der Natur, hexagonal kristallisiert einmal als Bergkristall rein, farbig als Rauchtropas oder Amethyst, kryptokristallin als Quarz und Sand, und dann in anderer

Cyan-
verbindungen.

Kieselsäure.

Kristallform als Tridymit, amorph ferner als Kieselgur oder Infusorienerde, die als schlechter Wärmeleiter und zur Aufsaugung von Nitroglycerin (Gur-dynamit) Verwendung findet. Wasserhaltig und amorph kommt Kieselsäure als Opal vor, oft mit schönem Farbenspiel durch Unterschied im Wasser-gehalt der verschiedenen Schichten, ferner als Chalcedon, Jaspis und Achat, und unrein als Feuerstein oder Flint. Aus geschmolzenem Bergkristall und Quarz werden Geräte hergestellt, die abgesehen von viel höherem Schmelz-punkt — ca. 1700° — gewöhnlichem Glas dadurch überlegen sind, daß sie infolge ihres sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten dem schroffsten Tem-peraturwechsel widerstehen.

Als schwache und schwer lösliche Säure wird Kieselsäure aus löslichen Salzen durch stärkere Säuren ausgeschieden. Als Hydrosol bleibt das Kolloid bei bestimmter Konzentration der Reagenzien in Lösung und kann durch Dialyse von dem Kristalloid Chlornatrium befreit werden. Das Hydrosol flockt mit vielen, besonders hochvalentigen Elektrolyten wie Aluminium-chlorid aus. Als reversibles Kolloid ist das Hydrogel durch Anätzung mit einer Spur Alkali dann wieder in Lösung zu bringen, zum Unterschied von kolloidem Gold oder Platin, deren Flockung irreversibel ist. Das Kolloid wan-dert mit dem positiven elektrischen Strom (Elektroendosmose oder Kataphorese) ähnlich einem Ion, doch folgt es nicht dem Faradayschen Gesetz; durch Aus-frieren oder Erhitzen flockt es aus. Die Säure ist so schwach, daß selbst Salze von Alkalien nur als Polysilikat sich lösen, dessen Säure ähnlich der Tetra-borsäure aus mehreren Molekeln der Ortho- ($\text{Si}(\text{OH})_4$) oder Metakieselsäure (SiO_3H_2) unter Wasseraustritt entsteht, in freiem Zustande aber unbekannt ist. Die Lösung in Alkalien heißt Wasserglas, weil beim Eindunsten die wasserlösliche Masse wie Glas durchsichtig ist. Alle anderen Silikate sind unlöslich, ebenso die Alkalidoppelsilikate des eigentlichen Glases.

Die Gläser sind amorphe Substanzen, deren physikalische und chemische Eigenschaften daher in allen Richtungen gleich sind, isotrop, wie bei regulären Stoffen, zum Unterschied von anders kristallisierten. Nur kristallisierte haben einen bestimmten Schmelzpunkt als Umwandlungspunkt der festen und flüssigen Phase. Man faßt daher die Gläser und analoge amorphe Stoffe als unterkühlte Flüssigkeiten mit großer Viskosität oder innerer Reibung auf, so daß das Schmel-zen nur eine kontinuierliche Verminderung ihrer Zähflüssigkeit ist. Da ihre Zusammensetzung nicht stöchiometrisch ist, so müssen sie als Lösungen an-gesehen werden. Das „Entglasen“ alten Glases beim Erhitzen beruht dann auf der Beschleunigung des Kristallwachstums an allmählich entstandenen unsichtbaren Kristallkeimen eines Komponenten in dieser „festen“ Lösung. Durch langsames Abkühlen werden Spannungen bei amorphen Substanzen vermieden. Fenster-glas ist ein Kalkkalisilikat der ungefähren Formel $(\text{NaK})\text{SiO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ und wird aus Natriumsulfat, Kohle, Kalk und reinem Sand hergestellt, oder reines Glas auch aus Soda, Pottasche, Kalk und Sand. Ein Zusatz von Bleioxyd und Boroxyd erzeugt durch größere Lichtbrechung das Flintglas optischer Instrumente und den „Straß“ für Edelsteinimitationen. Tonzusatz

macht das Glas zähflüssiger und dient zu Flaschenglas und für Emaille. Die Färbungen werden durch Metalle oder ihre Oxyde erteilt, Rubinglas durch fein verteiltes Gold, blaues Glas durch das Oxydul des Kobalts, grünes durch Chromoxyd, violettes durch Manganoxyd.

Ton ist Aluminiumsilikat, das Verwitterungsprodukt der Feldspate, und wird im reinsten Zustande (Kaolin) nach dem Schlämmen auf Porzellan verarbeitet, das das Brennen bei hohen Temperaturen erträgt, dabei nur etwas frittet, dicht, aber durchscheinend und rein weiß ist, und als opake, aber durchscheinende, glänzende Glasur hochschmelzenden Feldspat erhält. Weniger rein, nämlich kalk- und feldspathaltig, ist der Ton des porösen und nicht durchscheinenden Steinguts, das daher nicht so hoch gebrannt werden darf wie Porzellan und mit einer niedriger schmelzenden bleihaltigen Glasur versehen wird. Stärker mit Kalk verunreinigt und daher ebenfalls auf dem Bruch erdig porös ist der Ton der Majolika (Fayence), der zum Undurchlässigmachen eine noch leichter schmelzende Glasur aus Kochsalz mit überhitzten Wasserdampf erhält, wodurch sich oberflächlich ein wenig Feldspat bildet. Das Steinzeug erhält die gleiche Glasur. Es steht zwischen Porzellan und Steingut, indem es zwar einen dichten, völlig gesinterten feldspathaltigen Scherben darstellt, aber der Sinterung wegen nicht so hoch gebrannt wird wie Porzellan und nicht durchscheinend ist. Ist der Ton durch Eisen und Quarz farbig und verunreinigt (Letten), so taugt er noch zu Chamotte, die aber nicht fritten und sintern darf, also feldspatfrei sein muß. Kalkhaltiger unreiner Ton (Mergel, Lehm) dient zu Ziegelsteinen und für Zement.

Zemente enthalten neben unreinem Ton noch Sand und noch mehr Kalk, die auf Weißglut (bis zum Sintern) erhitzt und dann gepulvert werden. Ein natürliches Zementgemenge ist der Tuffstein vom Laacher See oder der Traß. Portlandzement wird durch Brennen von Mergel und Kalk gewonnen. Er enthält neben etwas Eisenoxyd 55 bis 65% Calciumoxyd, 4 bis 9% Tonerde und 25 bis 30% Kieselsäure. Das Hartwerden des Zements unter Wasser beruht vielleicht auf einer Hydratbildung der Silikate, vielleicht auch auf hydrolytischer Bildung von voluminösen hydratisierten Calciumaluminaten.

Synthetischer Ultramarin (Gmelin 1829) oder Lasurstein ist wie das natürliche Mineral ein Tonerde-Natron-doppelsilikat mit gebundenem Natriumpolysulfid, das die blaue Farbe durch unbekannt Art der Bindung bedingt, ihr Verhalten ist dem des schön blaufarbigem Minerals völlig gleich. Es entsteht durch Glühen von Ton mit Glaubersalz und Kohle oder mit Soda unter Luftabschluß, wonach das erhaltene Ultramaringrün mit Zusatz von Schwefel unter Luftzutritt weiter geglüht wird bis zur richtigen Nuance des gewünschten Blau. Je nach Schwefelgehalt und Arbeitsweise werden Ultramarine verschiedener Blaunuanze und Farbe erhalten.

Von Zinn und Blei, den Homologen des Siliciums und Germaniums, findet sich nur das Blei zuweilen in gediegenem Zustand. Das Zinn kommt zumeist gleich dem Silicium als Dioxyd vor, Zinnstein oder Kassiterit genannt, aus dem durch Kohle das erst bei 1600° flüchtige Metall ausschmilzt. Wie das

Germanium kommt das Blei sulfidisch vor als Bleiglanz PbS . Unbedeutender ist das Vorkommen des Bleis als Sulfat, Carbonat u. a. m. Das Bleisulfid wird halb abgeröstet zu Bleioxyd oder -sulfat neben restierendem Sulfid und dann bei höherer Temperatur unter Luftabschluß das Metall ausgeschmolzen: $2PbO + PbS = SO_2 + 3Pb$; $PbSO_4 + PbS = 2SO_2 + 2Pb$. Oder es wird durch Eisen beim Erhitzen Schwefeleisen gebildet, das auf dem geschmolzenen Blei schwimmt. Aus der Bleiglätte, die beim Abtreiben von Silber erhalten wird, gewinnt man das Frischblei durch Reduktion mit Kohle. Ein reines Blei erhält man auch durch anodisch-elektrolytische Auflösung des Werkbleies in Kieselfluorwasserstoffsäure als Elektrolyten und gleichzeitige kathodische Wiederabscheidung.

Allotropie des
Zinns.

Vom Zinn gibt es zwei kristallisierte Modifikationen, wie vom Kohlenstoff, die aber enantiotrop sind und bei $+20^\circ$ ihren Umwandlungspunkt haben, oberhalb dessen weißes Zinn mit der Dichte 7,3, unterhalb 20° das voluminösere graue beständig ist. In kalten Ländern, wie in Rußland, zeigt sich daher bei sehr tiefer Temperatur, am schnellsten bei -48° , durch die Volumenvergrößerung ein Zerfall des Zinns, z. B. der Orgelpfeifen oder ganzer Zinnblöcke, zu Pulver, wobei rapide die Umwandlung dort nur vor sich geht, wo bereits eine Keimbildung von grauem Zinn auslösend als Ansteckung, wie bei einer Krankheit, wirkt, weshalb man diese Erscheinung als „Zinnpest“ bezeichnet.

Das Metall ist bläulich-weiß und weich, so daß es mit geringen Mengen Blei legiert zu dünnen Blättern, Stanniol, walzbar ist. Eine spröde Modifikation bildet sich erst oberhalb 170° . Zinn ist ziemlich edel und dient daher im Weißblech als Überzug über Eisen, das verstäubte Metall auch zur Papierversilberung (Argentine). Selbst Kupfergefäße werden verzinkt, weil Zinn nicht giftig und weniger basisch als Kupfer ist, in kohlenensäurehaltiger Luft daher kein Karbonat gibt. Sein an sich niedriger Schmelzpunkt wird infolge Legierung mit Blei im Verhältnis 1:1 noch weiter bis auf 150° erniedrigt (Weichlot). Mit 10% Antimon bildet es Britanniametall.

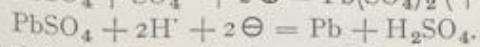
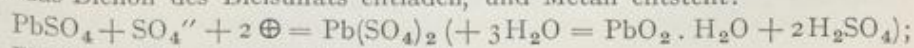
Zinn-
verbindungen.

Die Salze zweiwertigen Zinns sind Reduktionsmittel, fällen aus edleren Metallösungen das Metall aus und wirken aus dem gleichen Grunde durch lokale Farbstoffreduktion farb-, ätzend“ beim Drucken. Das Zinnoxidulhydrat $Sn(OH)_2$ bildet mit Säure ganz beständige Salze, seine Salzlösung in Alkali ist aber stark hydrolysiert. Das Hydroxydul ist aber eine Mittelstufe, bei deren Bildung weniger Energie frei wird, als bei weiterer Oxydation zum Oxydhydrat vierwertigen Zinns, in das es daher unter Metallbildung freiwillig übergeht: $2 Sn(OH)_2 = Sn + Sn(OH)_4$. Die Salze vierwertigen Zinns, als Säure oder Base, wie das „Präpariersalz“ SnO_3Na_2 und das Pinksalz — vom englischen pink (= rot) — $(NH_4)_2SnCl_6$, werden leicht beim Erhitzen hydrolytisch gespalten, und die ausfallende Zinnsäure SnO_4H_4 bildet mit Farbstoffen wie Alizarin Lacke. Wie viele andere wenig basische und wenig saure, also indifferente Oxyde amorpher Art verhält sich sehr oberflächenreiches frisch gefälltes Oxyd — sogen. Orthozinnsäure — viel reaktionsfähiger als wasserärmeres mit geringer Oberfläche — sogen. Metazinnsäure —, ohne daß sie aber

als besondere allotrope Modifikationen anzusehen sind. Ein braunrotfarbiges Gemenge von Zinnsäure mit metallischem Gold, der Cassiussche Goldpurpur, der zur Porzellanvergoldung dient, entsteht bei Einwirkung von Zinnchlorür auf Goldsalzlösung, indem sich durch die Reduktion neben Goldmetall Zinnchlorid bildet, aus dem durch Hydrolyse das Zinnhydroxyd entsteht. Da sich das Produkt wie eine chemische Verbindung verhält — mit konz. Salzsäure löst sich z. B. zugleich das Goldmetall mit dem Zinnhydroxyd auf —, so nennt man solche Verbindung nicht stöchiometrischen Verhältnisses eine Adsorptionsverbindung oder auch Kolloidverbindung, weil gerade kolloide Substanzen, wie auch hier beim Goldpurpur, oft solche Verbindungen erzeugen. Auch mit Seide gibt die Zinnsäure eine solche Verbindungsart und dient daher in großen Mengen zu ihrer künstlichen Beschwerung.

Das wasserfreie Oxyd, SnO_2 , wird durch Zerstäubung des geschmolzenen Metalls in Luft gewonnen und ist ganz unlöslich in Lösungen von Säure und Basen, es dient als weißes Trübungsmittel der Emaile. Das entsprechende Sulfid, SnS_2 , in goldglänzenden Blättchen sublimiert, wird als Musivgold zum Bronzieren benutzt. In ganz trockenem Chlorstrom bildet sich flüchtiges Zinnchlorid SnCl_4 , und dies Verhalten benutzt man zur Entzinnung von Weißblechabfällen, da nur bei Gegenwart von Spuren Wasser als Katalysator auch das Eisen vom Chlor angegriffen wird.

Das Bleimetall ist so weich, daß zwei Platten mit frischen Schnittflächen Blei und seine Verbindungen. unter Druck zusammenfließen. Zur Verwendung als Schrot muß es daher einen kleinen Zusatz vom spröden Metall Arsen erhalten, für Letternmetall und Hartblei ein Viertel Antimon und etwas Zinn. Frische Bleiflächen haben Fettglanz. Es autoxydiert sich in feuchter Luft sofort an der Oberfläche, deren Oxyd dann eine Schutzdecke bildet. Es ist aber edler als Kadmium, Zink und Eisen, und luftfreies Wasser wirkt nicht darauf; wohl aber bildet es mit feuchter Luft und Kohlensäure unlösliches Bleicarbonat, das sich aber mit mehr Kohlensäure zu Bicarbonat auflöst, sodaß dadurch bleierne Wasserleitungsrohre zerfressen werden. Von Salzsäure und Schwefelsäure dagegen wird es infolge der Bildung solcher unlöslichen schützenden Oberfläche nicht angegriffen, da Bleichlorid und Bleisulfat schwer löslich sind. Dies ermöglicht die Verwendung von Blei im Kammerverfahren der Schwefelsäurefabrikation. Das Metall findet neben dem Oxyd vierwertigen Bleis ferner in den Bleiakkumulatoren große Verwendung, in denen beim „Formieren“ Schwefelsäure elektrolysiert wird. Beim Laden der Akkumulatoren wird SO_4'' an der positiven Platte entladen, das gebildete $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ aber als Salz einer sehr schwachen Base hydrolytisch gespalten, und braunes die Elektrizität leitendes Bleidioxidhydrat $\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gebildet. An der negativen schwammigen Metallplatte wird das Bleiion des Bleisulfats entladen, und Metall entsteht:



Es wird also Schwefelsäure gebildet, und an ihrem spez. Gewicht wird aräometrisch der Ladevorgang verfolgt. Beim Entladen wandert umgekehrt H'

zur braunen positiven Bleidioxypolplatte und wird entladen, wobei sich durch Reduktion Bleioxyd PbO , mit Schwefelsäure danach Sulfat bildet, die Elektrode aber sich positiv auflädt; das SO_4^{--} wandert zur Metallplatte, die sich durch seine Entladung negativ auflädt: $2\text{H}^+ + \text{PbO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{PbO} + 2\oplus$; $\text{SO}_4^{--} + \text{Pb} = \text{PbSO}_4 + 2\ominus$. Es wird also Schwefelsäure verbraucht bei der Entladung.

Das erwähnte Bleidioxypol PbO_2 , auch irrig als Superoxyd benannt, hat kaum basische Eigenschaften, die es nur durch Bildung von komplexen Salzen betätigt, z. B. $\text{PbCl}_6(\text{NH}_4)_2$. Es bildet vielmehr mit Alkalien Salze, Plumbate, und gibt seinen Sauerstoff langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur ab, also mit Überdruck, so daß es als Oxydationsmittel gilt.

Das Bleioxyd PbO ist deutlich basisch, und seine Salze finden viel Verwendung. Das Carbonat PbCO_3 ist Bleiweiß, wie alle Bleifarben von hervorragender Deckkraft durch starke Brechung, die in dünner Schicht schon Totalreflexion des Lichts bewirkt. Es wird durch Kohlensäure aus dem Acetat des Bleis, dem Bleizucker gewonnen, dessen basisches Salz, der Bleiessig, in wäßriger Lösung das officinelle Bleiwasser ist. Auch elektrolytisch anodisch kann Bleiweiß aus Blei und Kohlensäure erhalten werden. Wie alle Bleifarben dunkelt es in Wohnräumen stark durch Bildung braunen Sulfids. Das gelbe Oxyd selbst, die Blei- oder Silberglätte, dient unter Salzbildung mit den Fettsäuren des gekochten Leinöls (Firniss) zur katalytischen Beschleunigung der Oxydation des Öls an der Luft und seiner Polymerisation, auf welchen beiden Vorgängen das Trocknen des Öls beruht (Sikkativ); ähnlich wirkt übrigens auf den Trocknungsprozeß auch das weiße borsaure Manganoxydul (weißes Sikkativ). Das sogen. Bleipflaster ist ölsaures Blei. Bleioxyd reagiert indessen zugleich als schwache Säure, wirkt also amphoter und löst sich daher wie Zinnoxidulhydrat in Alkali zu Salzen, den Plumbiten.

Durch Erhitzen auf 450° bildet sich aus Bleioxyd die rote Mennige oder das Minium, von dessen früher Verwendung für die Buchstabenmalerei sich der Name Miniaturen ableitet. Es ist das Bleisalz der Bleisäure $\text{PbO}_4\text{Pb}_2 (= \text{Pb}_3\text{O}_4)$ und wird als schweres Oxyd mit sehr großer Deckkraft zur Grundierfarbe für Metallölanstriche benutzt. Da es bei 636° bereits einen Sauerstoffdruck von 1 Atm. hat und sich dabei in Bleioxyd zurückverwandelt, so darf diese Temperatur bei der Darstellung in reinem Sauerstoff, in Luft hingegen nicht 550° überschritten werden. Mennige sieht bei dieser hohen Temperatur braunschwarz aus, wie auch andere Oxyde, das des Zinks, Zinns, Titans und Quecksilbers, mit der Temperatur ihre Lichtabsorption verändern.

Blei und besonders Bleisalze bilden durch ihre langsame Wirkung das schlimmste Industriegift (Bleikolik); denn das Fett resorbiert nur allmählich Bleioxyd unter Salzbildung. Infolge der Ausfällung ganz unlöslichen gelben Bleijodids PbJ_2 wirkt Jodkalium als Gegenmittel.

Fünfte Gruppe des periodischen Systems. In dieser Gruppe der drei- und fünfwertigen Grundstoffe nimmt das erste Element, der gasförmige Stickstoff, eine Ausnahmestellung ein und weicht noch viel mehr von seinem

Homologen, dem Phosphor, ab, als die entsprechenden Elemente in den früheren Gruppen; er ist wegen seiner Sonderstellung schon gleich zu Anfang besprochen. Die drei Homologen der dazu gehörigen Untergruppe Arsen, Antimon und Wismut schließen sich dem Phosphor mit der vorausgehenden Abstufung ganz an. Sie zeigen durchaus den allmählichen Übergang vom typischen Metalloid Phosphor über das Halbmetall Arsen, das noch ganz metalloidisch und sehr phosphorähnlich ist, zum Antimon und schließlich zum deutlich metallischen Wismut. Die homologen drei Elemente der ersten Hälfte der großen Reihen oder Perioden, Vanadin, Niob und Tantal, sind seltene Metalle, doch so wenig basisch, daß sie sämtlich Säuren bilden, und zwar von der Zusammensetzung derjenigen der homologen Elemente also $H_3Me^VO_4$ mit fünfwertigem Metall, entsprechend der Phosphorsäure, Arsen- und Antimonsäure; sie geben ferner Anhydride dieser Säuren, die in der Zusammensetzung dem Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 , analog sind und wie dieses durch Verbrennen der Elemente entstehen. Die Metalle selbst entstehen umgekehrt durch Reduktion des Oxyds mit Kohle im elektrischen Ofen, wobei aber nur unreines karbidhaltiges Metall sich bildet. Reines Tantalmetall entsteht ^{Tantal,} durch Dissoziation des Oxyds im Vakuum, ähnlich den Edelmetalloxyden, jedoch erst bei etwa 2000°, indem das auch umgekehrt aus Metall leicht entstehende Oxyd TaO_2 , das selbst leitend ist, elektrisch als Widerstand geheizt wird. Das Metall findet Verwendung als Widerstand in elektrischen Metallfadenlampen, die mit der Hälfte Stromarbeit den gleichen Lichteffekt strahlen wie Kohlefaden, nämlich mit 1,8 Watt pro Kerze. Es ist direkt als gezogener Metalldraht verwendbar und daher dauerhafter als die bezüglich der Stromausbeute zweckdienlicheren Wolframlampen, deren Metall aber als feiner Draht aus dem reinen Regulus bislang nicht zu erhalten ist. Der Schmelzpunkt des Tantals liegt bei 2300°, der des Niobs bei 1950°, der des Vanadins bei 1680°. Das letztere wird als Zusatz zu Werkzeugstahl schon bei 0,1 bis 0,2% mit gutem Erfolg benutzt. Als Ausgangsmaterial dient dafür das natürliche Bleivanadat und das Uranpecherz, für Niob und Tantal das Ferrosalz ihrer Säuren, der Kolumbit, ein Niobat, bzw. der Tantalit, ein tantalsaures Salz. Mit Stickstoff geben sie alle drei Nitride, die, wie allgemein die Nitride, mit Wasser Ammoniak entwickeln: $2VN + 3H_2O = 2NH_3 + V_2O_3$. Vanadinsäure und ihre Salze geben leicht Sauerstoff ab und sind daher Oxydationsmittel, verwendbar z. B. zur Darstellung von Anilinschwarz. Derivate niederer Wertigkeit von vier-, drei- und zweiwertigem Metall sind bekannt, auch vom Niob und Tantal.

Phosphor, der Typ der Hauptgruppe, existiert wieder in mehreren ^{Allotropie des Phosphors.} Modifikationen, zunächst als farbloser Phosphor, vom Alchemisten Brand 1669 entdeckt, die unbeständige, regulär kristallisierende Modifikation, die als erste Stufe der Phosphorbildung entsteht und nur durch Abschrecken erhalten bleibt. Er ist so weich wie Wachs und transparent, hat das niedrigste spez. Gewicht und die stärkste reduzierende Wirkung, so daß er sich schon bei Zimmertemperatur unter Lichterscheinung so stark autoxydiert, daß Sauerstoff dabei

in gekoppelter Reaktion sich in das energiereichere Ozon verwandelt. Beim Schmelzpunkt von 44° tritt Entflammung ein. Wegen seiner Reaktionsfähigkeit ist er stark giftig, und weil er sich in Fetten und Ölen löst — leicht auch in Schwefelkohlenstoff —, so wirken im menschlichen Körper schon 0,1 g tödlich, während durch chronische Vergiftung Knochenerkrankung, an den Zähnen besonders, ähnlich dem Skorbut, sich einstellt. Für Zündhölzer darf er in Deutschland nicht mehr benutzt werden. Bei 290° siedet er, aber bereits mit Wasserdämpfen, also im Partialvakuum, verflüchtigt er sich mit charakteristischem Geruch und wird an der Grenze des Luftzutritts, an der Stelle der Kondensation des Wasserdampfes, durch das Leuchten erkannt. Aber nur in Luft, nicht in Sauerstoff von mehr als $\frac{1}{2}$ Atm. Druck, leuchtet er, vielleicht weil in reinem Sauerstoff eine Weiteroxydation zu anderem nicht flüchtigem Oxyd erfolgt. In feiner Verteilung, z. B. beim Verdunsten des Lösungsmittels seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff, entzündet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und muß daher unter Wasser aufbewahrt werden. Sein Dampf färbt eine Wasserstofflampe schön smaragdgrün. Das Leuchten des Phosphors infolge langsamer Autoxydation gab den Lichterscheinungen dieser Art allgemein den Namen Phosphoreszenz, während ein Nachleuchten ohne Oxydation Lumineszenz heißt, z. B. solches durch Bruch von Kristallen (Tribolumineszenz), oder durch Umlagerung einer Modifikation in eine andere, oder nach vorangegangener Bestrahlung (z. B. der Balmainischen Leuchtfarben) durch Tageslicht.

Die beständigere Modifikation ist der rote Phosphor, er kann daher nicht amorph sein, wie er früher bezeichnet wurde — er ist in der Tat auch kryptokristallin —, da er freiwillig aus dem kristallisierten entsteht. Die Umsetzung ist verknüpft mit einer Umwandlungswärme von 27 cal, und wird beschleunigt durch Sonnenlicht, ebenso durch Erhitzen, bei 350° erfolgt sie explosionsartig. Der rote Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Fetten, nicht leuchtend und nicht entzündlich, also recht beständig, auch nicht giftig und von höherer Dichte als farbloser Phosphor. Er dient in den schwedischen Zündhölzern als Zusatz zur Reibflächenmasse, die außerdem wesentlich, wie die Kopfmasse, aus Grauspießglanz, Sb_2S_3 , und Chlorat oder Braunstein besteht. Erst oberhalb 610° , also weit über dem Schmelzpunkt, wird weißer Phosphor die beständigere Modifikation, so daß das Element monotrop ist wie Calciumkarbonat oder Kohlenstoff, d. h. die beiden Modifikationen nicht beliebig ineinander umwandelbar sind.

Ob der schwarze metallische Phosphor eine dritte Modifikation darstellt, wie es wahrscheinlich ist, bedarf noch der Untersuchung, da er bisher nicht frei von rotem Phosphor erhalten wurde.

Vom Arsen existieren ebenfalls mehrere Modifikationen, die unbeständigere gelbe, die durch Abschrecken des Dampfes in flüssiger Luft entsteht und ganz wie weißer Phosphor regulär kristallisiert, die niedrigere Dichte hat, sich in Schwefelkohlenstoff löst, den Strom nicht leitet, mit Wasserdämpfen flüchtig ist und mit weißer Flamme sich leicht oxydiert. Freiwillig wandelt sie sich in die beständigere metallische Modifikation um, welche Umsetzung vom Sonnen-

licht beschleunigt wird. Wahrscheinlich existiert auch ein drittes amorphes Arsen. Das beständigere, doch aber leicht oxydierbare metallische Arsen findet sich kristallisiert in der Natur als spröder Scherbenkobalt oder Fliegenstein, der durch Oxydation mit Luft und Wasser das Fliegen tötende Oxyd Arsenik erzeugt. Es sublimiert leicht zu metallisch glänzendem Spiegel, d. h. der Siedepunkt, in welchem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht sind, liegt unterhalb des Schmelzpunkts, der daher nur durch Erhöhung des Siedepunkts mittels Druck erreicht wird.

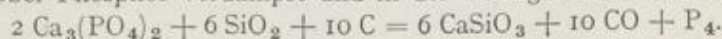
Neben dem beständigen ganz metallischen Antimon gibt es auch von diesem Element eine unbeständige gelbe Modifikation, die in flüssiger Luft durch Oxydation der Wasserstoffverbindungen entsteht und rasch sich in das beständige Metall wandelt.

In Dampfform zeigt sich das Phosphor- wie das Arsenmolekül vieratomig, während das vom Antimon kaum mehr als zweiatomig, das des Wismuts wie der meisten wahren Metalle aber einatomig sich erweist.

Wismut ist ein Metall von rötlich-weißer Farbe — Antimon ist mehr bläulich —, ist aber so wenig wie Antimon duktil und zeigt durch Härte, Sprödigkeit und rhomboedrische Kristallform seine Zugehörigkeit zu den Halbmetallen, die die Verwendung der ganzen Gruppe zu wichtigen Legierungen ermöglicht, wie auch kleine Mengen von Phosphor mit Zinn Phosphorbronzen großer Härte, von Arsen und Antimon Bleilegierungen (Schrot bzw. Hartblei) und Lagermetall liefern. Antimon ist auch der Hauptbestandteil der japanischen billigen Antimonbronze. Es schmilzt leicht bei 630° , Wismut dagegen auffallend niedrig, bei 286° , und ist dadurch besonders zur Bildung leichtschmelzender Legierungen für Druckplatten und Klischees geeignet, indem ihr Eutektikum durch Mannigfaltigkeit der den Schmelzpunkt erniedrigenden Zusätze schon zum Schmelzen selbst unter heißem Wasser gebracht werden kann, bei 60° z. B., wenn das Gemisch aus vier Teilen Wismut, zwei Teilen Blei, je einem Teil Kadmium und Zinn besteht (Woodsche Legierung).

Wismutmetall entsteht wie das Antimon durch Rösten der natürlichen Sulfide, des Wismut- bzw. Antimonglanzes (Grauspießglanz), und nachfolgende Reduktion der entstandenen Oxyde, die auch als „Ocker“, gelbe bis braune erdige Verbindungen, in der Natur vorkommen. Diese Oxyde entstehen als braungelbe Dämpfe beim Glühen der Metalle an der Luft. Das Wismutoxyd Bi_2O_3 ist nur schwach basisch, so daß selbst das Salz der starken Salpetersäure hydrolytisch sich spaltet und mit viel Wasser ein basisches Nitrat fallen läßt, das medizinisch bei Verdauungsstörungen und ferner für Schminke benutzt wird, schließlich infolge seiner geringen Löslichkeit im menschlichen Körper als strahlungsundurchlässige Substanz zu verwenden ist, um bei Durchleuchtungen mit Röntgenstrahlen die Verdauungskanäle anzuzeigen.

Phosphor wird gewonnen durch Reduktion eines Gemenges von Calciumphosphat mit Sand und Kohle bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens, wobei Phosphor verdampft und in der Vorlage sich kondensiert:



Phosphor-
verbindungen.

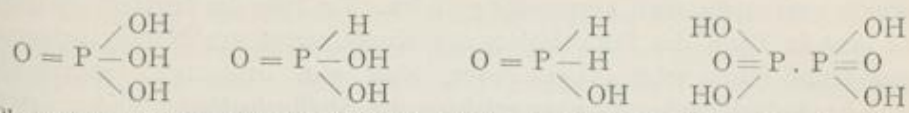
Durch Einwirkung der Halogene Chlor, Brom, Jod bilden die Elemente der 5. Gruppe Verbindungen mit 3 Atomen Halogen, bei Überschuß von Halogen mit 5 Atomen, und zwar unter lebhafter Feuererscheinung, also Phosphor z. B. PCl_3 bzw. PCl_5 . Mit Wasser findet ein Austausch des Halogens dieser „Säurehaloide“ statt und Bildung von Säure zugleich, so daß neben Salzsäure hier Phosphorigsäure bzw. Phosphorsäure entsteht. $\text{PCl}_3 + 3\text{HOH} = \text{PO}_3\text{H}_3 + 3\text{HCl}$; $\text{PCl}_5 + 4\text{HOH} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5\text{HCl}$. Wie bei der Verbrennung von Wismut, Antimon und Arsen, bildet auch Phosphor, wenigstens bei langsamer Autoxydation, das Sesquioxyd P_2O_3 dreiwertigen Phosphors. Phosphorpentoxyd P_2O_5 , das Produkt der Phosphorverbrennung, ist das Oxyd fünfwertigen Phosphors und erzeugt als Säureanhydrid mit Wasser die Phosphorsäure: $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$. Unter starker Wärmeentwicklung — das Wasser zischt damit durch Dampfblasenbildung — entsteht aus dem weißen sehr hygroskopischen Oxyd diese Orthophosphorsäure, während mit wenig Wasser erst die sogen. Metasäure entsteht: $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_3$. Phosphorpentoxyd ist daher das beste Trockenmittel für feuchte Gase. Durch Erhitzen der ebenfalls noch stark Wasser anziehenden und sirupösen nicht flüchtigen Phosphorsäure entsteht bei etwa 200° unter Wasserabgabe die kristallisierte Pyrophosphorsäure, eine Polyphosphorsäure: $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, die bei stärkerem Glühen unter Wasserverlust in Metaphosphorsäure HPO_3 übergeht. Jede dieser drei Säuren hat charakteristische Eigenschaften auch in wäßriger Lösung. Allmählich allerdings lagern sich die weniger beständigen, die Pyro- und Metasäure, durch Wasseraufnahme in die beständige Orthophosphorsäure um.

Diese Phosphorsäure H_3PO_4 ist eine dreibasische schwache Säure. Nur ihr erstes Wasserstoffatom ist stark ionisiert, durch dessen Vertretung die wasserlöslichen primären Phosphate entstehen, während das zweite Atom so wenig dissoziiert ist, daß das sekundäre Natriumsalz Na_2HPO_4 schon hydrolytisch gespalten ist und dadurch alkalisch reagiert. Andere sekundäre Salze als die Alkalisalze sind wasserunlöslich. Die tertiären Phosphate der Alkalien reagieren schon stark alkalisch, die von anderen Metallen sind ebenfalls unlöslich. Aus den sekundären Salzen bilden sich beim Glühen unter Wasserverlust die Pyrophosphate, was ihren Namen veranlaßte; aus den primären entstehen dabei die Metaphosphate: $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{NaPO}_3$. Das Natriummetaphosphat schmilzt in der Hitze zu durchsichtigem Glas, das viele Schwermetalloxyde zu Orthophosphaten von charakteristischer Farbe, meist ähnlich der Farbe des entsprechenden Borax- oder Silikatglases, aufzunehmen vermag und daher zu ihrem analytischen Nachweis dient in der „Phosphorsalzperle“.

In der Phosphorigsäure PO_3H_3 , die aus Phosphortrichlorid und Wasser kristallisiert zu gewinnen ist, sind nur 2 Wasserstoffatome durch Metall vertretbar, sie ist also nur zweibasisch und schwach dissoziiert, von starker Reduktionswirkung, so daß alle edleren Metalle aus ihren Salzen gefällt werden: $\text{HgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HCl} + \text{Hg}$. Nur einbasisch ist trotz

ihrer 3 Wasserstoffatome die noch stärker reduzierende Unterphosphorigsäure H_3PO_2 , die bei der Einwirkung von Phosphor auf Natronlauge sich neben Phosphorwasserstoff bildet: $4P + 3NaOH + 3H_2O = 3NaPO_2H_2 + PH_3$. Schließlich erscheint als gemischte Säure der Phosphorsäure und Phosphorigsäure die vierbasische Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$, die neben jenen beiden bei der Phosphorautoxydation in wäßriger Lösung sich bildet und beim Erhitzen in die beiden Säuren zerfällt, während ihre Salze isolierbar und bekannt sind.

Die Konstitution der Säuren stellt man sich so vor:



Phosphorsäure; Phosphorigsäure; Unterphosphorigsäure; Unterphosphorsäure.

Doch ist solche Atomanordnung nur der Ausdruck der Haupteigenschaften von Verbindungen unter bestimmten Voraussetzungen, die im allgemeinen unter anderen Gleichgewichtsbedingungen, Druck, Temperatur, Konzentration und Variierung des Lösungsmittels, sich ändern und daher nicht eindeutig sein können, wie auch beispielsweise die Bindung der Atome im Molekül durch dessen Spaltung bei höherer Temperatur sich ändern muß, z. B. bei Hg_2Cl_2 , Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 und vielen anderen.

Von größter Bedeutung ist die Orthophosphorsäure durch ihre Salze, die infolge der geringen Flüchtigkeit ersterer leicht aus Salzen flüchtigerer Säuren zu gewinnen sind. In der Natur findet sich Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ als Apatit, auch in den gebrannten Knochen, die wesentlich daraus neben etwas Calciumcarbonat bestehen. Der dichte und erdige Phosphorit von Florida ist das Hauptausgangsmaterial für Superphosphat, der Trivialname des sehr wichtigen Düngemittels, das aus diesem unlöslichen tertiären phosphorsauren Kalk und Schwefelsäure entsteht und primäres lösliches Phosphat neben Gips enthält: $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$. Meist in dieser Form oder als Guano und Fäkalien wird den Pflanzen und indirekt dadurch den Tieren der notwendige Phosphor geboten, der außer in den Knochen noch im Protoplasma und Samen, im Blut, im Gehirn und der Nervensubstanz, entweder als Salz oder als organisches Derivat der Phosphorsäure enthalten ist.

Beim Arsen und Antimon sind die Oxyde und Salze des dreiwertigen Elements bedeutsamer als die des fünfwertigen. Wie die Phosphorsäure auch durch Oxydation des Phosphors oder der niedrigeren Oxyde mit Salpetersäure, so entsteht Arsensäure und Antimonsäure ganz analog. Ihre Salze, Arsenate und Stibiäte, sind isomorph mit den Phosphaten. Das Dinatriumpyrostibiät $Na_2H_2Sb_2O_7$ ist unlöslich, was zum Nachweis des Natriums neben Kalium dient. Das Arsenitrioxyd, Arsenik oder Giftmehl, entsteht beim Abrösten arsenhaltiger Erze, wie des Kupfernickels $NiAs$ und des Glanzkobalts $CoAsS$, als weißes glänzendes Kristallmehl in den „Giftfängen“ und wird durch Sublimation gereinigt. Eine zweite unbeständige amorphe Modifikation bildet sich

Arsen- und
Antimon-
verbindungen.

durch Erhitzen der kristallisierten unter Druck oder durch rasches Überhitzen, worauf die Masse amorph glasig durchsichtig (Weißglas) als primäre feste Stufe erstarrt, die freiwillig sich danach in die beständige kristallisierte umlagert. Weil sie leichter wasserlöslich ist als die kristallisierte, so ist Wasser als Katalysator der Umwandlung dienlich. Da die Dichte hierbei wächst, so wird durch Luftzwischenräume das Glas undurchsichtig weiß, von porzellanartigem Aussehen. Arsenik ist das wohlfeile Ausgangsprodukt für alle Arsenverbindungen, reduziert stark und ist sehr giftig. Als Oxyd einer schwachen Säure löst es sich in Alkalien leicht zu Salzen, Arseniten, auf, die durch Hydrolyse alkalisch reagieren und medizinisch Verwendung finden. Das Salz des Kupfers, Scheeles Grün, hat in Form des Doppelsalzes mit Kupferacetat den Namen Schweinfurter Grün, eine sehr giftige Farbe, aber von brillantem leuchtenden Ton. Im reduzierenden Farbätzverfahren der Stoffbedruckung findet Arsenitrioxyd nur noch selten Anwendung, dagegen in der Glasindustrie zur Reduktion von unliebsam färbendem Eisenoxyd, schließlich noch als Gift gegen Ungeziefer.

Da das Oxyd zugleich schwachbasisch ist, so löst sich Arsenik auch in Säuren, ohne aber beständige lösliche Salze damit zu geben. Seine Schwefelverbindungen, die schön gelben Sulfide, sind unlöslich, ebenso die orangefarbenen des Antimons, die man als Goldschwefel zur Rotfärbung des Kautschuks benutzt. Auch das Antimonoxyd ist nur eine schwache Säure. Nur durch Komplexbildung mit anderen Stoffen oft organischer Natur wird sie beständig, z. B. in der Antimonyl-Weinsäure, deren Kaliumsalz der Brechweinstein ist. Dieses Salz dient wie andere, die beim Erhitzen durch Hydrolyse das Antimonoxyd bilden, als Beize in der Baumwollfärberei. Das Oxyd selbst, Sb_2O_3 , existiert in zwei kristallisierten weißen und einer amorphen braunen Modifikation, dem Ocker, und ist sehr ähnlich dem Arsenik. Ein weiteres Oxyd von der Form des homologen Stickdioxyds NO_2 ist das zwischen dem Sesquioxyd des Antimons und seinem Pentoxyd stehende Dioxyd SbO_2 , das aus beiden unter Sauerstoffverlust bzw. -aufnahme sich bildet und glühbeständig ist, daher die Form der quantitativen Antimonbestimmung darstellt.

Als Metalloide bilden die Elemente dieser Gruppe flüchtige Wasserstoffverbindungen wie der Stickstoff das Ammoniak, nur das metallische Wismut nicht; auch ist der Antimonwasserstoff SbH_3 nicht sehr beständig. Analog dem Arsenwasserstoff AsH_3 entsteht er aus den meisten Antimonverbindungen durch Reduktion mit Zink oder Eisen bei Gegenwart von wasserstoffentwickelnder Säure, und wie Arsenwasserstoff, nur noch leichter, zerfällt er durch schwaches Glühen in Wasserstoff und Metall, das sich als blanker Antimon- bzw. Arsenspiegel im Glasrohr hinter der geglühen Stelle absetzt. Diese Probe (Marsh) dient zum Nachweis von Arsen- oder Antimonvergiftungen in der gerichtlichen (forensischen) Analyse, um das Gift in Substanz, eben als Metallspiegel, dem Richter zeigen zu können. Der Arsenwasserstoff ist außerordentlich giftig und brennt mit weißglänzender Flamme, Antimonwasserstoff bläulich, unter Bildung von Arsenik bzw. Antimonoxyd. Im Arsenwasserstoff

ist der Wasserstoff wie in einer sehr schwachen Säure durch Metall, z. B. Silber, vertretbar zu unlöslichen Verbindungen, den Arseniden, und auch im Phosphorwasserstoff, wie ja auch im Ammoniak, ist diese Vertretung durch Metall zu bewirken, z. B. im Natriumamid NH_2Na und den Nitriden. Wie die Nitride oft direkt aus Metall und Stickstoff, so entstehen Phosphide und Arsenide aus den Komponenten, die dann mit Säure, manche Phosphide bereits mit Wasser, die Wasserstoffverbindung, den Phosphorwasserstoff, entwickeln: $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3$. Das Gas riecht ganz besonders unangenehm und ist sehr giftig, es brennt mit grüner Flamme. Aber die Eigenschaft des Ammoniaks, mit Wasser eine Base, mit Säuren Salze des Ammoniums zu geben, ist im Phosphorwasserstoff nur gering noch vorhanden. Phosphoniumjodid PH_4J entsteht kristallisiert aus Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff, die analoge Verbindung mit Salzsäure ist schon leicht zersetzlich.

Ein flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4 , von analoger Zusammensetzung wie Hydrazin N_2H_4 , entsteht neben dem gasförmigen Phosphorwasserstoff bei obiger Reaktion: $\text{P}_2\text{Ca}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{P}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$. Er reduziert noch stärker als Hydrazin, so daß er sich an der Luft von selbst entzündet. Noch ein fester gelber Phosphorwasserstoff P_{12}H_6 ohne Geruch entsteht als dritte Substanz neben den beiden anderen:



Die sechste Gruppe des periodischen Systems umfaßt neben dem Sauerstoff die Elementgruppe des Schwefels, zu der das Selen und Tellur gehören, und als Untergruppe die des Chroms, zu welcher noch das Molybdän, Wolfram und Uran zählen. Während die Elemente der Haupt- und ebenso die der Nebengruppe unter sich die Ähnlichkeit und Abstufung ihrer Eigenschaften zeigen, die ihre Zusammengehörigkeit erwarten läßt, äußert sich die zwischen den beiden Gruppen kaum anders als in der gleichen Valenz und damit der analogen chemischen Zusammensetzung der gleichen Verbindungsform. Demgemäß sind auch die analogen Salze der Schwefelsäure und Selensäure isomorph mit denen der Chromsäure, Molybdänsäure usw. Der Schwefel ist zwei-, vier- und sechswertig in den Verbindungen, z. B. $\text{S}^{\text{II}}\text{H}_2$, $\text{S}^{\text{IV}}\text{O}_2$ und $\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_3$, dem Schwefelwasserstoff und den Schwefeloxyden oder Anhydriden der Schwefligsäure H_2SO_3 und der Schwefelsäure H_2SO_4 . Er ist vielleicht aber auch dreiwertig im blauen Schwefelsesquioxid S_2O_3 , das aus Schwefeltrioxyd SO_3 und Schwefel sich bildet, während das Chrom wesentlich nur drei- und sechswertig ist, und die Verbindungen zwei- und vierwertigen Metalls in den Hintergrund treten.

Der Schwefel findet sich in der Natur als Mineral, besonders in Sizilien, Schwefel. auch in Louisiana, Persien, am Roten Meer u. a. und ist infolge seiner niedrigen Schmelztemperatur 119° leicht ausschmelzbar, in konische Stangen wird das bekannte Handelsprodukt gegossen. Als chemische Verbindung findet sich Schwefel in den sulfidischen Erzen, den natürlichen Schwefelverbindungen der

Schwermetalle. Als Kiese bezeichnet man die hellen messing- oder tombakfarbigen spröden und harten Sulfide, z. B. Schwefel- oder Eisenkies oder Pyrit FeS_2 , Kupferkies CuFeS_2 ; als Glanze die dunkelfarbenen weichen und zähen Verbindungen, wie den Bleiglanz PbS , Antimonglanz Sb_2S_3 ; als Blenden die hellfarbigen durchsichtigen oder helldurchscheinenden weichen aber spröden Sulfide wie Zinkblende ZnS ; als Giltigerze die silberhaltigen dunklen weichen und spröden Sulfarsen- bzw. Sulfantimonverbindungen. Der Schwefel dieser Sulfide wird durch Rösten mit Luft in Schwefeldioxyd SO_2 übergeführt, das zur Fabrikation von Schwefeltrioxyd im Kontaktprozeß, von Schwefelsäure im Bleikammerverfahren oder nach dem Hargreavesprozeß zur Gewinnung von Natriumsulfat aus feuchtem Kochsalz und Luft dient:



Die Sulfate des Calciums (Gips und Anhydrit), des Baryums (Schwerspat), Strontiums und Bleis, sowie des Kaliums und Magnesiums in den Abraumsalzen bilden weitere natürliche Vorkommen des Schwefels.

Das Selen kommt nur in Spuren in den Sulfiden vor, wie denn allgemein ähnliches chemisches Verhalten gemeinsames Vorkommen bedingt, ein Grund mehr zur Annahme eines genetischen Zusammenhangs der Elemente, wie ihn die Ausdehnung der modernen Atomzerfallstheorie radioaktiver Stoffe auf die übrigen Elemente nahelegt. Selen wird aus dem Bleikammerschlamm oder dem Flugstaub der Röstgase gewonnen, besonders nach dem Rösten von Zinkblende, in der es auch entdeckt wurde (Berzelius 1817). Das Tellur findet sich noch seltener, meist mit Gold zusammen, es hat schon ganz Metallcharakter. Auch Selen leitet bereits den Strom metallisch und zeigt dabei die merkwürdige Eigenschaft, seine Leitfähigkeit durch Belichtung zu vergrößern, eine Eigenschaft, die man seit langem zur Fernübertragung von Bildern und ähnlichem zu verwenden sich müht, erfolgreich erst in neuer Zeit nach Überwindung der großen Trägheit dieser Änderung.

Allotropie des Schwefels.

Die Elemente der Gruppe des Schwefels sind polymorph, d. h. in mehreren allotropen Modifikationen existenzfähig. Der Schwefel ist enantiotrop, weil die verschiedenen Formen ineinander überführbar sind, der rhombische in monoklinen Schwefel und umgekehrt, da ihre Umwandlungstemperatur 95° unterhalb des Schmelzpunktes beider liegt. Oberhalb 95° ist nur monokliner, nadliger beständig, der daher aus dem schmelzenden Schwefel zuerst entsteht und bernsteingelb sowie elastisch ist, unterhalb 95° ist nur rhombischer beständig, in welchen der monokline sich daher stets umwandelt, oft unter Erhaltung der äußeren Form (Pseudomorphose). In der Natur findet sich daher allein rhombischer Schwefel. Er ist zitronengelb, spröde und zeigt auch sonst, wie stets allotrope Substanzen, andere physikalische Eigenschaften, Farbe, Dichte, Löslichkeit und Härte. Erhitzt man Schwefel so schnell, daß er sich oberhalb 95° nicht rasch genug in die monokline Substanz umwandeln kann, also eine Überschreitung des Umwandlungspunktes stattfindet, so schmilzt er nicht wie monokliner bei 119° , sondern bereits bei 115° , dem Schmelzpunkt des rhombischen Stoffs. Als dritte Modifikation zählt der

amorphe Schwefel, der, wie stets amorphe Substanzen, als unbeständigste Form nach der Stufenregel sich zuerst bildet, z. B. beim Abschrecken der Schmelze in kaltem Wasser, und gummiartig zähflüssig ist. Die Bildung einer chemischen oder einer Kolloidverbindung des Schwefels mit Kautschuk bei 160° unter Druck (Vulkanisation) vermag die Kristallisation und damit das Hartwerden des Kautschuks hintanzuhalten. Allmählich verwandelt sich Schwefel aber auch hier in die kristallisierte, weil beständigere Modifikation und macht dann den Kautschuk hart. Schwefelblume wird bei rascher Abkühlung von Schwefeldampf in den Kondensationskammern, Schwefelmilch aus der Lösung von Polysulfiden durch Säuren erhalten. Beides ist aber nur rhombischer Schwefel in verschieden feiner Verteilung.

In Dampfform gehen die Unterschiede der verschiedenen Modifikationen verloren; ihr Siedepunkt ist identisch 444°. Die Dichte des Dampfes entspricht aber einem größern Molekularkomplex, der sich allmählich von 8 Atomen bei 500° auf 2 bei 860° vermindert und dann konstant bleibt.

Schwefel ist als Metalloid ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität. Der rhombische und monokline Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff und Ölen auf. Analog wie mit Sauerstoff vereinigen sich fast alle Elemente mit Schwefel, die basischen noch lebhafter mit Schwefel als mit Sauerstoff, indem Sulfide, Salze der Schwefelwasserstoffsäure, entstehen. Unter Feuererscheinung bildet sich aus den Komponenten beim Erwärmen Schwefeleisen FeS, aber auch Schwefelkupfer und Schwefelsilber. Bei gleicher Wertigkeit ist die chemische Zusammensetzung von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen naturgemäß analog. Wie den Oxyden die Sulfide, so entsprechen den Oxydulen die Sulfüre, den Polyoxyden die Polysulfide. Entgegen den Oxyden sind die Sulfide vielfach farbig und daher auch als Malerfarben in Gebrauch; so ist das Quecksilbersulfid rot (Zinnober), das auch in einer schwarzen Modifikation existiert, das Sulfid des Arsens hochgelb (Auripigment oder Gelbglas) und auch rot (Realgar oder Rotglas), das Sulfid des Antimons orange (Goldschwefel) und grauschwarz (als natürlicher Grauspießglanz), des Cadmiums kanariengelb (Brillantgelb), des Mangans fleischfarben oder auch grüngelb, des vierwertigen Zinns goldfarben (Musivgold), vom zweiwertigen gelbbraun, des Zinks weiß, die Sulfide vom Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Wismut sind braun bis schwarz. Ebenso braunschwarz sieht das Sulfid des Bleis aus, und durch seine Entstehung dunkeln Ölgemälde, deren weiße und gelbe Farben oft Bleiverbindungen sind, unter dem Einfluß der kleinen Schwefelwasserstoffmengen in Wohnräumen leicht nach. Durch Oxydation mit Hydroperoxyd aber entsteht aus dem braunen Schwefelblei weißes Sulfat, was zum Regenerieren der Gemälde benutzt wird. Im Sauerstoff verbrennt Schwefel mit charakteristisch bläulicher Flamme zum stechend riechenden Schwefeldioxyd; seine Verwendung infolge dieser leichten Entzündbarkeit für Schwefelhölzer hat seit Einführung der schwedischen Zündhölzer fast ganz aufgehört. Für Schwarzpulver, Feuerwerk dient er nach wie vor. Die desinfizierende Wirkung durch Bildung geringer Mengen Säure an der Luft bedingt seine Verwendung zum Bestreuen der Weinreben gegen Pflanzenkrankheiten.

Verbindungen
des Schwefels.

Seine Verbindung mit Wasserstoff ist ein giftiges Gas, der Schwefelwasserstoff H_2S , der aus dem Schwefel des Eiweiß durch Fäulnis entstehend, den Geruch faulender Eier veranlaßt, auch die nicht seltenen Vergiftungen durch Kloakengase verursacht. Da er eine schwache Säure ist, so sind seine löslichen Salze, die Sulfide, in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten, so daß er in natürlichen Wässern, den Schwefelquellen, gasförmig gelöst enthalten ist.

Sein Kaliumsalz K_2S wird unter dem Namen Schwefelleber (der Hepar der Alchemisten) zu Schwefelbädern benutzt, das Calciumsalz CaS dient, ebenso wie Calciumthiosulfat, als Bologneser oder Balmainsche Leuchtfarbe, da es dank geringer Verunreinigungen durch Mangansulfid, Zinksulfid oder Schwefelwismut, durch Radium u. a. nach starker Belichtung wundervoll nachleuchtet, luminesziert. Die meisten Sulfide werden als Salze einer schwachen flüchtigen Säure durch starke, in Lösung beständige Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, und hierauf beruht die Darstellung des Gases z. B. aus Schwefeleisen: $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$. Die größere oder geringere Löslichkeit der Sulfide, die oft charakteristische Farben aufweisen, in starken und schwachen Säuren bedingt die allgemeine Verwendung des Schwefelwasserstoffs als Gruppenreagenz zur Erkennung und Bestimmung der Schwermetalle in der analytischen Chemie. Die Fahlerze sind komplizierte unlösliche Arsen- und Antimonsulfosalze des Silbers und anderer Metalle.

Analog dem Hydroperoxyd H_2O_2 gibt es auch ein Hydropersulfid H_2S_2 , eine gelbe ölige Flüssigkeit.

Säuren des Schwefels.

Von den Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind das Dioxyd und Trioxyd von größter Bedeutung, die Anhydride der Schwefligsäure bzw. Schwefelsäure, deren Salze die Sulfite und Sulfate sind. Aus der Schwefligsäure, H_2SO_3 , entsteht durch weitere Reduktion mit Zink die Hydroschwefligsäure $H_2S_2O_4$, deren Natriumsalz $Na_2S_2O_4$ auch direkt aus Natrium und Schwefeldioxyd entsteht und als sehr starkes Reduktionsmittel in der Färberei mit Indigo und anderen Küpenfarbstoffen zur Herstellung der farblosen „Küpe“ dient. Mit diesem reduzierten löslichen Indigo wird das Gewebe getränkt und der Oxydation durch Luft ausgesetzt, wobei sich der blaue unlösliche Farbstoff durch Oxydation in der Faser zurückbildet. Der Name Hydrosulfit kommt eigentlich dem primären Natriumsulfit $NaHSO_3$ zu, hat sich aber für sein Reduktionsprodukt bereits vollkommen eingebürgert.

Schwefeldioxyd befindet sich als vegetationsschädliches Gas in den Rauchgasen der Kohlen und des Koks, reizt stark zum Husten, ist leicht zu verflüssigen, durch atmosphärischen Druck schon bei -8° , und dient zweckmäßig dank seiner Verdampfungswärme als Medium des Wärmetransports in der Kältemaschine. Mit Wasser bildet es eine schwache Säure, aus deren Salzen, den Sulfiten, es durch stärkere beständigere Säuren ausgetrieben wird. Es reduziert, wenn auch weniger heftig als die Hydroschwefligsäure, Pflanzenfarbstoffe, z. B. im Stroh, und dient in der Bier- und Weinbereitung und -lagerung durch Fässerschwefeln als Antiseptikum gegen Schimmelpilze. Seine

Bildung beim Rösten der Metallsulfide, z. B. der Zinkblende oder des Pyrits: $\text{ZnS} + 3\text{O} = \text{SO}_2 + \text{ZnO}$; $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$, dient als Ausgangsverfahren zur Darstellung von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd, d. i. Schwefelsäureanhydrid. Die Oxydation von Schwefeldioxyd zum -trioxyd vollzieht sich indessen bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie nicht und bedarf zur Beschleunigung eines Katalysators, wozu man Platin oder Eisenoxyd mit gleichzeitiger Temperaturerhöhung verwendet, wenn man nicht wie im Bleikammerprozeß bei gewöhnlicher Temperatur unter Benutzung von Stickoxyd als Katalysator die freiwerdende Energie bei der Hydratisierung des Oxydationsprodukts zu Schwefelsäure zugleich ausnutzen kann. Nur ultraviolette Strahlen und dunkle elektrische Entladung wirken ebenfalls beschleunigend auf die Vereinigung der Röstgase auch schon bei niedriger Temperatur, ohne daß dies aber bisher technisch benutzt worden wäre.

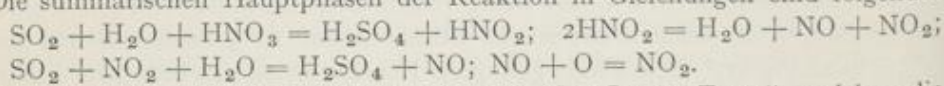
Kontaktprozeß: Das Gleichgewicht der Reaktion $\text{SO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3$ Schwefelsäure, ergibt unterhalb 450° praktisch quantitative Ausbeute an Schwefeltrioxyd, die sich nur dadurch bei 450° ein wenig vermindert, daß in den Röstgasen nicht reiner Sauerstoff, sondern neben viel Stickstoff nur 10% Sauerstoff und nur 7% Schwefeldioxyd, diese also in geringerer Konzentration sich befinden. Platin, das als feinverteilter Schwamm — 10% — auf Asbest Verwendung findet, hat vor Eisenoxyd den Vorzug, schon oberhalb 450° das Gleichgewicht herbeizuführen, hat aber den Nachteil höheren Preises und großer Empfindlichkeit gegen Spuren Verunreinigung durch Arsen, das als glasiger Arsenik die Oberfläche des Katalysators verglast. Eisenoxyd ist dagegen unempfindlich, es bildet eine Verbindung damit und ist überdies sehr billig. Es hat aber den Nachteil, erst oberhalb 600° zu wirken, weil dort erst die Bildung von Ferrisulfat durch dessen völlige Dissoziation bei dieser Temperatur unmöglich und damit Katalyse durch das Oxyd möglich wird. Bei dieser höheren Temperatur wird aber das Gleichgewicht für die Ausbeute an Schwefeltrioxyd ungünstiger, so daß am besten durch seine Kombination mit nachfolgendem Platinkontakt (in geringerer Menge bei 450°) der unverbundene Betrag an Schwefeldioxyd vollständig oxydiert wird.

Das Schwefeltrioxyd ist flüchtig, ölig, seine Lösung in konz. Schwefelsäure heißt daher seit Jahrhunderten *Oleum*. Es siedet schon bei 46° und raucht sehr stark an feuchter Luft durch Bildung von Tröpfchen flüssiger Schwefelsäure H_2SO_4 . Die Vereinigung mit Wasser, die Hydratation, geht sehr energisch vor sich unter Zischen, d. i. einer abwechselnden Dampfbildung und -kondensation mit starker Erhitzung. Die erzeugte Schwefelsäure entwickelt weitere Wärme beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung wasserreicherer Hydrate. Durch diese Wasserbindung tritt bei Einwirkung auf viele organische Substanzen, welche Sauerstoff und Wasserstoff neben Kohlenstoff enthalten, wie Holz und Zucker, Verkohlung ein. Auf den gleichen Vorgang der Wasserbindung gründet sich auch die große technische Verwendung der Schwefelsäure bei vielen Reaktionen der organischen Chemie, die unter Wasserbildung verlaufen, z. B. bei der Darstellung von Sprengstoffen — Nitroglycerin, Schießbaumwolle,

Pikrinsäure, Trinitrotoluol — die gleichbleibend hohe Konzentration der einwirkenden Salpetersäure verlangt. Auf diese Hygroskopizität gründet sich auch die allgemeine Verwendung der konz. Schwefelsäure als Trockenmittel in Exsikkatoren.

Durch eine Spur Wasser als Katalysator polymerisiert sich Schwefeltrioxyd unterhalb 27° zu unschmelzbaren seideglänzenden Nadeln von doppelter Molekülgröße (SO₃)₂.

Der Bleikammerprozeß zur Darstellung von Schwefelsäure verläuft in Kammern, die von Bleiplatten gebildet werden; durch die Bildung unlöslichen Bleisulfats an der Oberfläche wird Blei vor weiterem Angriff geschützt. Mit Hilfe von Wasserdampf und Salpetersäure tritt Oxydation des Schwefeldioxyds ein unter Erzeugung mehrerer unbeständiger, leicht entstehender und leicht zersetzlicher Zwischenprodukte, wobei stets wieder Stickoxyd zurückgebildet wird, das sich sofort zu Stickdioxyd durch Luftsauerstoff oxydiert und als Katalysator seinen Sauerstoff weiter auf Schwefeldioxyd überträgt. Die summarischen Hauptphasen der Reaktion in Gleichungen sind folgende:



Am Ende der Kammern befindet sich der „Gay Lussac-Turm“, welcher die Stickoxyde durch herabrieselnde Schwefelsäure von 70 bis 80% H₂SO₄ absorbiert unter Bildung von Nitrosulfonsäure oder Nitrosylschwefelsäure SO₃H · NO₂; sie fließt dann wieder im „Gloverturm“ herunter, der vor den Bleikammern liegt, und zwar gemischt mit Kammersäure von 60–65%. Sie kühlt die entgegenströmenden heißen Röstgase dabei ab und konzentriert sich unter Abgabe von Stickoxyd, Stickdioxyd und Wasserdampf, welche in die Kammer ziehen, zu stärkerer Säure bis zu 80%, von der ein Teil dann wieder den „Gay Lussac“ speist. Die Nitrosylschwefelsäure entsteht auch kristallisiert (Bleikammerkristalle) in den Kammern bei Mangel an Wasser, durch das sie ähnlich wie im Gloverturm zersetzt wird. In anderen besonderen Türmen mit heißen Flammgasen erfolgt dann weitere Konzentration bis zu 98% Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,8413, die als konz. Schwefelsäure gehandelt wird, und deren Gehalt mit der Dichte wächst, sich also aus dem spez. Gewicht ergibt. Reine Schwefelsäure, sog. Monohydrat H₂SO₄, ist nur durch Zusatz von Schwefeltrioxyd oder durch Ausfrieren und Zentrifugieren zu erhalten, da die Kurve der Siedetemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration wie bei Salpetersäure ein Maximum hat, die 100prozentige Säure also niedriger siedet als 98prozentige. Ähnlich ist es auch mit der Kurve der Dichte in Abhängigkeit von der Konzentration, so daß Säure von 94,5% die gleiche Dichte wie 100prozentige hat.

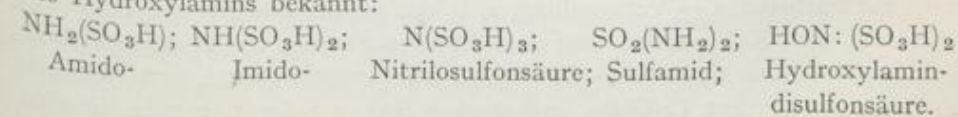
Schwefelsäure ist eine zweibasische starke Säure, die hierdurch und durch ihre Beständigkeit infolge hohen Siedepunkts (338°) die meisten Säuren aus ihren Salzen verdrängt — nicht aber z. B. die noch beständigeren Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure —, so daß Sulfate leicht zu gewinnen sind. Durch unedle Metalle wird aus der Schwefelsäure der Wasserstoff entwickelt

und dabei weitgehende Reduktion derselben bewirkt, die bis zur Bildung von Schwefelwasserstoff H_2S gehen kann. Edlere Metalle müssen durch Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd erst oxydiert werden, um Salzbildung einzugehen. Trotzdem wird das unedle Eisen nicht angegriffen von konz. Schwefelsäure und zwar mangels genügender Ionisation, die in Übereinstimmung mit ihrer minimalen Leitfähigkeit steht.

Schwefelsäure ist der für die chemische Industrie notwendigste Stoff, da sie zur Gewinnung von Salpetersäure und Salzsäure aus ihren Salzen, zur Darstellung von Sulfat und Leblanc-Soda, von Superphosphat und Alaun, von Sprengstoffen, Indigo, Alizarin und anderen Farben, auch für Stärkezucker direkt und damit indirekt fast in der ganzen chemischen Industrie benötigt wird. Auch die Füllung der Akkumulatoren verbraucht große Mengen der Säure. Deutschland stellt etwa $1\frac{1}{2}$ Millionen Tonnen Schwefelsäure jährlich her. Rauchende Schwefelsäure, die in früheren Jahrhunderten als Nordhäuser Schwefelsäure durch Destillation von Eisensulfat aus verwittertem Pyrit gewonnen wurde, wird jetzt durch Zusatz von Schwefeltrioxyd erhalten. Man nimmt in ihr die Polysäure $H_2S_2O_7$ an, deren Salze als Pyrosulfate bezeichnet werden, weil sie aus primären Sulfaten durch Glühen entstehen: $2 NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$.

Durch elektrolytische Oxydation von kalter 50prozentiger Schwefelsäure entsteht anodisch eine Peroxydsäure, die Überschwefelsäure: $2SO_4H' + 2\oplus = S_2O_8H_2 = HO \cdot O_2S \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Das Kalium- und Ammoniumsalz $(NH_4)_2S_2O_8$ sind schwer löslich und daher leicht zu gewinnen. Entsprechend ihrer Darstellung haben sie stärker oxydierende Wirkung als gewöhnlicher Sauerstoff. Die dem Peroxyd der Persulfate entsprechende Persäure, welche also den Hydroperoxydrest enthält, die Carosche Säure oder Sulfomonopersäure $HO \cdot O_2S \cdot OOH$, entsteht aus der Überschwefelsäure durch Wasseraufnahme infolge Hydrolyse, die, wie die Wasseraufnahme z. B. bei der Zuckervergärung, durch Schwefelsäure katalytisch beschleunigt wird. Sie wird in der Technik als gutes Oxydationsmittel benutzt und entsteht auch aus konz. Hydroperoxyd und Schwefelsäure direkt durch doppelten Umsatz: $HO \cdot O_2S \cdot OH + H \cdot OOH = HO \cdot O_2S \cdot OOH + H_2O$. Durch Aufnahme von Schwefel entsteht aus Schwefeltrioxyd das blaue kristallisierte Schwefelsequioxyd S_2O_3 . Analog entstehen aus Salzen der Schwefligsäure und aus Schwefel Salze der Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$, die frei sehr unbeständig ist, deren Natriumsalz aber, $Na_2S_2O_3$, bei der Bleiche als Absorptionsmittel von Chlor, als „Antichlor“, und als Fixiernatron in der Photographie zum Lösen von Bromsilber zu Natriumsilberthiosulfat verwendet wird.

Von anderen Verbindungen des Schwefels sind die Abkömmlinge des Stickstoffs besonders zahlreich. So sind Sulfonsäuren des Ammoniaks und des Hydroxylamins bekannt:



Während sich mit rotem Phosphor der Schwefel direkt und unter Feuererscheinung vereinigt zu Phosphorpentasulfid P_2S_5 und dem für Zündhölzer statt Phosphor neuerdings gebrauchten Sulfid P_4S_3 , entsteht Schwefelstickstoff, N_4S_4 , als endothermer Explosivstoff nicht direkt aus den Komponenten, sondern aus gechlortem Chlorschwefel S_2Cl_2 durch Ammoniak. Es bildet orangefarbige derbe Kristalle, die beim Entzünden nur schwach verpuffen, durch Schlag oder Initialzündung mit Knallquecksilber aber außerordentlich kräftig explodieren.

Chrom und ähnliche Elemente.

Die Chromgruppe ist in der Valenz der ihr zugehörigen Elemente sehr variabel. Das Chrom selbst, wie erwähnt, ist wesentlich drei- und sechswertig, Molybdän und Wolfram (Scheele) sechswertig, Uran (Klaproth) vier- und sechswertig, daneben ist Chrom aber auch charakteristisch zweiwertig und auch vierwertig. Auch Wolfram ist vierwertig, aber auch fünfwertig, Molybdän gar zwei-, drei-, vier- und fünfwertig neben der charakteristischen Sechswertigkeit, und je nach der Wertigkeit äußert sich Ähnlichkeit und Isomorphie der Elemente untereinander.

Die Basizität der analogen Oxyde steigt auch hier mit dem Atomgewicht der Elemente gleicher Gruppe, so daß die Oxyde am negativsten, d. h. am deutlichsten sauer, beim Chrom sind und die höheren Oxyde dort auch am wenigsten beständig, der Sauerstoff also am oxydationsfähigsten in dem Chromtrioxyd (CrO_3) ist. Dagegen geben die entsprechenden Oxyde des Molybdäns, Wolframs und Urans — MoO_3 , WO_3 , UO_3 — zwar noch Salze mit Alkalien — das Natriumdiuranat $Na_2Ur_2O_7$ wird als Farbe, Urangelb, u. a. in Gläsern zur Erzeugung prächtig gelbgrüner Fluoreszenz benutzt —, es sind aber keine Oxydationsmittel mehr. Urantrioxyd bildet sogar die beständigsten Salze des Urans gar nicht mit Basen, sondern mit Säuren. Es sind die basischen oder Uranylverbindungen mit dem zweiwertigen Oxydrest oder Radikal UO_2 , z. B. das Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$, wie alle Uranylverbindungen von schön gelbgrüner Fluoreszenz, das Ausgangsmaterial für die übrigen Uranverbindungen. Doch auch Molybdän- und Wolframsäure sind nur durch Komplexbildung beständig, sei es als Polysäure, ähnlich der Kieselsäure und Borsäure, sei es durch Komplex mit anderen Säuren. So entstehen komplexe Bor- und Kieselwolframsäuren, die schön gelbe Phosphormolybdänsäure, deren kristallisiertes Ammoniumsalz unlöslich ist und zur Bestimmung der Phosphorsäure dient: $(NH_4)_3(PO_4 \cdot 12MoO_3)$.

Das Oxyd dreiwertigen Chroms ist dagegen schwach basischer Natur, so daß es mit Säuren die Chromisalze gibt, die isomorph mit Aluminium- und Ferrisalzen sind, wie der Chromalaun $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Die Salze schwächerer Säuren sind freilich hydrolytisch gespalten und finden daher als Baumwollbeizen zur Bildung von Chromlacken — Adsorptionsverbindungen des Chromoxyds mit Farbstoffen — Verwendung, z. B. das Acetat und Fluorid. Schwefelwasserstoff und Kohlensäure sind zu schwache Säuren, um überhaupt Salze mit dem Chromion zu bilden. Wie das Aluminiumoxydhydrat, so bildet auch das Chromoxydhydrat, $Cr(OH)_3$, mit starken Basen Salze, Chromite, die aber

schon beim Kochen quantitativ hydrolytisch gespalten werden. Das freie grau-violette Hydrat wandelt sich durch Erhitzen unter Wasser auf 250° in ein isomeres brillantgrünes Hydrat um: $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das technisch aus Chromiborat durch Hydrolyse gewonnen wird und als sehr beständige schöne Lasurpigmentfarbe (Guignetgrün) in der Farbdruckerei dient. Das wasserfreie Oxyd Cr_2O_3 ist als Chromgrün in der Ölmalerei viel benutzt. Interessant ist, daß das Oxyd zwischen der Chromsäure CrO_3 und dem Chromoxyd Cr_2O_3 , das Chromochromat $\text{CrO}_4 : \text{Cr} = \text{Cr}_2\text{O}_4$ oder einfacher CrO_2 , magnetisch ist, ähnlich andern Zwischenoxyden, wie dem Magneteisenstein Fe_3O_4 . Das analoge kupferbraune Oxyd des Urans UO_2 ist es jedoch nicht — es dient als schwarze Glasfarbe —, ebensowenig das analoge WO_2 und MoO_2 . Nicht nur die Oxyde, auch die Salze der Gruppe zeigen schöne Farben, die den Typ der Gruppe, das Chrom, besonders auszeichnen und ihm seinen Namen gaben (Vauquelin).

Die Metalle dieser Gruppe sind spröde und hart und sehr hoch schmelzbar, zwischen 2000 bis 3000° , Chrom und Molybdän wenig über 2000° . Ihre regulinische Darstellung gelingt daher nur bei der hohen Temperatur der Reduktion ihres Oxyds im Kohlelichtbogen oder mit Aluminium, die man für die strengflüssigen Metalle Wolfram und Uran noch steigern muß durch Zusatz flüssiger Luft. Sie werden in Eisenlegierungen als Zusatz für Werkzeug-, Schnelldrehstahl, Panzerplatten u. a. Spezialstähle benutzt. Wegen seiner hohen Schmelztemperatur wird das gutleitende Wolfram verwendet als Ersatz für den Kohlefaden der elektrischen Glühlampe. Molybdän läßt sich zu dünnem Draht ausziehen. Ihr spez. Gewicht steigt von dem des Chroms 6,8 über Molybdän 8,6 zum Uran etwa 19. Sie sind ziemlich unedel, etwa wie Cadmium oder Zink, also leicht oxydierbar, aber durch Oberflächenoxyd in kristallisiertem Zustande geschützt. Von verdünnten Säuren sind sie leicht angreifbar, in Salpetersäure aber passiv, offenbar wieder durch das Oberflächenoxyd; denn sie werden als kathodische Elektroden, sowie in Berührung mit einem Reduktionsmittel wieder aktiv, d. h. durch Säuren angreifbar.

Aus dem Hauptvorkommen des Chroms, dem Chromeisenstein, wird durch Schmelzaufschluß mit Soda in Flammöfen unter Mitwirkung der Luft das leicht lösliche gelbe Chromat gebildet: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{O} = 2\text{CO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4$. Das zweibasische Chromation CrO_4'' ist gelb. Das leuchtend gelbe Bleisalz PbCrO_4 dient als Pigmentfarbe, Chromgelb, ebenso das orangefarbene basische Bleichromat (Chromorange), das Baryumsalz hat als Farbe den Trivialnamen „gelbes Ultramarin“. Durch Zusatz von Säure entsteht das rote Dichromation $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, dessen Kaliumsalz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ schwer löslich ist und zur Reinigung der Säure dient. Mit konz. Schwefelsäure entsteht daraus das Säureanhydrid der Chromsäure, CrO_3 , in roten Kristallen, das stark oxydiert. Durch Bichromsäure wird zur Darstellung von Alizarin Farben das Ausgangsmaterial, das Anthracen, zum Anthrachinon oxydiert; die Sauerstoffabgabe erhellt aus der Gleichung: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{O}$. Das resultierende Chromisulfat wird dann anodisch elektrolytisch wieder zu Bichromsäure regeneriert: $2\text{Cr}''' + 7\text{H}_2\text{O} + 6\oplus + 2\ominus\ominus = \text{Cr}_2\text{O}_7'' + 14\text{H}$.

Das rote Ammonbichromat verbrennt mit lebhaftem Sprühen beim schwachen Anwärmen unter Bildung von grünem Chromoxyd (Vesuvtee) neben Stickstoff und Wasserdampf. Der freiwillige Zerfall mancher Chromate wird durch Licht katalytisch beschleunigt. Da besonders leimhaltige Chromate lichtempfindlich sind, so gibt der Leim mit dem durch Reduktion entstandenen Chromoxyd eine unlösliche Kolloidverbindung, er wird gegerbt. Durch Wasserlöslichkeit des unbelichteten Chromatteils kann das Negativ fixiert, und so der Prozeß im Lichtdruckverfahren benutzt werden. Eine ähnliche Adsorptionsverbindung bildet sich auch bei der industriell sehr wichtigen Chromgerbung aus dem Chromsalz und der Haut, oder in der Histologie beim Gewebehärten aus dem Chromoxyd, das aus der Chromsäure durch Reduktion mit den Geweben entsteht. Infolge dieser Eigenschaft zählen Chromate zu den Industriegiften.

Eine Hydroperoxydverbindung, vielleicht der Caroschen Säure ähnlich, aber unbeständiger, enthält die schöne violette Lösung, welche aus Chromsäure und Hydroperoxyd sich bildet, die Perchromsäure. Mit tiefblauer Farbe löst sie sich in Äther, und rote Kristalle der Formel K_2CrO_8 sind aus der neutralen Lösung isolierbar. Auch Molybdänsäure und Wolframsäure geben mit Hydroperoxyd Sauerstoff entwickelnde Verbindungen (Persäuren) noch unbekannter Zusammensetzung.

Unlösliche gelbe Wolframsäure wird durch Säuren aus den Salzen abgetrennt, von denen sich das Ferrosalz als Mineral findet, der Wolframit, und das Calciumwolframat, der Scheelit. Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure oder Zinnchlorür entsteht das blaue als Hydrosol klar lösliche Wolframpentoxyd W_2O_5 . Bei der Molybdänsäure geht die Reduktion über das blaue Oxyd weiter zu braunem Molybdänsesquichlorid $MoCl_3$.

Die schön glänzenden Wolframbronzen gelber, roter und blauer Farbe unbestimmter Zusammensetzung $Na_m(WO_3)_n$ entstehen aus Natriumwolframat durch Schmelzreduktion mit Zinn oder Wasserstoff.

Molybdänsäure wird durch Rösten des natürlichen bleigrauen graphitähnlichen Molybdänglanzes MoS_2 erhalten, auch aus dem natürlichen Bleisalz (Gelbbleierz) durch Ausfällung des Bleis. In Alkalien wie in Ammoniak löst sie sich gleich der Wolframsäure zu Molybdat, mit Säure scheidet sich aber aus den Salzen keine Molybdänsäure ab wie bei den Wolframaten, da hier komplexe Polysäuren kolloid gelöst bleiben und durch Dialyse mit dichter Membran auch als Hydrosol daraus zu gewinnen sind. Aus diesen Oxyden entstehen durch Reduktion in Wasserstoff bei hoher Temperatur die Metalle, während Chromsäure abweichend hiervon beim Erhitzen damit nur bis zum grünen Chromoxyd sich reduziert.

Ein schwarzes Uranosalz der Uransäure, also ein Uranouranat der Zusammensetzung $2UO_3 \cdot UO_2 = U_3O_8$ ist das natürliche Uranpfecherz, das in Salpetersäure sich zu Uranylнитrat $UO_2(NO_3)_2$ löst. Dieses Pfecherz enthält wie andere Uranmineralien noch Edelerden und Radium, auch Stickstoff und Helium, die beim Erhitzen unter Aufblähen daraus entweichen, also vielleicht endotherm gebunden sind.

Die dreiwertigen löslichen Chromisalze, z. B. Chromichlorid, sind in Lösung grün, wandeln sich aber bald in die beständigere violette Lösung, die bei steigender Temperatur wieder in die dann beständige grüne Form übergeht. Diese Isomerie ist wahrscheinlich bedingt durch eine Änderung der Ionisation, die ihre konstitutionelle Deutung findet in der Wernerschen Anschauung von der verschiedenartigen Bindung der Chloratome in der ersten ionenfreien bzw. zweiten ionogenen Koordinationssphäre des Chromizentralatoms (vgl. S. 91 u. 190). Da das Chromion nur wenig beständig ist, so bildet es gern Komplexe zur Verstärkung, z. B. mit Ammoniak die Chromiammine, deren Studium zur Kenntnis der neuen Anschauungen über die Konstitution der anorganischen Verbindungen beigetragen hat. Durch Reduktion mit Zink in Salzsäure bildet sich aus Chromisalzen das blaue Chromochlorid, das sehr stark reduziert und Sauerstoff lebhaft absorbiert, mit Platin als Katalysator aus wäßriger Lösung sogar Wasserstoff entwickelt. Das gelbe Hydroxydul $\text{Cr}(\text{OH})_2$ zersetzt Wasser ebenfalls unter Wasserstoffentwicklung, indem es in das Hydroxyd übergeht: $\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}$. Das wasserfreie Chromchlorid CrCl_3 , das in pfirsichblütfarbenen großen Blättern sublimiert, ist einer der schönsten Körper der anorganischen Chemie. Es bildet sich aus glühendem Chromoxyd mit Kohle und Chlor und ist ganz unlöslich.

Die siebente Gruppe des periodischen Systems. Sind die flüchtigen Halogene. flüchtigen Wasserstoffverbindungen der vierten Gruppe neutral, die der fünften Gruppe kaum als sauer zu bezeichnen, während sie in wäßriger Lösung sogar schwach basisch sind, so erweisen sich die der sechsten Gruppe als deutlich, wenn auch schwach sauer und salzbildend. Die siebente Gruppe enthält nun dagegen die negativsten Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod; ihre flüchtigen Wasserstoffverbindungen sind die stärksten Säuren. In der metallischen Nebengruppe steht nur das Mangan, dessen Homologe noch unbekannt sind. Auch das Mangan kann wie die Halogene maximal siebenwertig sein in der Permangansäure, HMnO_4 , und ihren Salzen, die isomorph mit den analog zusammengesetzten Verbindungen der siebenwertigen Halogene sind, in den Perhalogensäuren, z. B. Perchlorsäure HClO_4 . Sonst hat das Mangan nichts mit den Halogenen gemein. Dieser Name entstammt ihrer Fähigkeit, Salze zu bilden, ohne Sauerstoff, den wesentlichsten Säure- und Salzerzeuger zu enthalten. Sie sind alle von strengem erstickenden Geruch, der dem Brom seinen Namen gab (Balard 1826), sind giftig und von charakteristischer, mit steigendem Atomgewicht abgestufter Farbe, welcher das Chlor und Jod ihren Namen verdanken. Das Fluorgas (Moissan 1886) ist hellgelb, Chlorgas gelbgrün, das flüssige Brom braunrot, das feste Jod metallischgrau, in Dampfform aber veilchenblau. Sie sind alle stark reaktiv und giftig durch oxydierende Wirkung, als Gegenmittel gilt Alkohol. Das Fluor zersetzt Wasser so wuchtig, daß der Sauerstoff des Wassers zugleich in Ozon sich umwandelt, und es reagiert selbst unweit vom absoluten Nullpunkt, bei -253° , also als fester Körper, mit

Wasserstoff noch unter Explosion, indem es Flußsäure bildet, HF. Eine Verbindung des Fluors mit Sauerstoff ist nicht bekannt.

Halogen-
verbindungen.

Die Wertigkeit in ihren charakteristischsten Verbindungen mit Wasserstoff, den Halogenwasserstoffsäuren: Flußsäure, Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoff ist eins, mit Sauerstoff vereinigen sie sich aber zu Verbindungen bis zur Siebenwertigkeit hinauf, die mit Wasser Säuren und mit Basen charakteristische Salze geben. ClOH ist die unterchlorige Säure, deren Calciumverbindung im Chlorkalk, CaOCl_2 , wirksam ist, deren Natriumsalz in Lösung — Eau de Javelle — ebenfalls wie Chlorkalk als Bleichmittel benutzt wird. Die chlorige Säure, ClO_2H , ist unbeständig und ohne Bedeutung. Technisch um so wichtiger sind die Salze der Chlorsäure, HClO_3 , die Chlorate, neuerdings auch die der Perchlorsäure, HClO_4 , die Perchlorate, die ebenso wie die Chlorate als Oxydationsmittel, besonders zu Sprengstoffen (Cheddite) und Feuerwerk Verwendung finden. Als Salze ihrer Wasserstoffverbindung, als Fluoride, Chloride, Bromide, finden sich die Halogene in der Natur, das Jod dagegen als Jodat, NaJO_3 , im Chilesalpeter, in dessen Mutterlaugen sich dieses lösliche Salz beim Auskristallisieren anreichert.

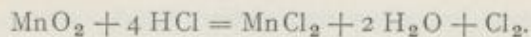
Fluor findet sich wesentlich als Calciumsalz, Flußspat, CaF_2 , und als Kryolith, ein Aluminiumnatriumfluorid, in der Natur. Das Fluorcalcium ist auch ein geringer Bestandteil des Zahnschmelzes und der Knochen. Es findet Verwendung zur Darstellung von Flußsäure: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2 \text{HF}$. Diese dient als Ätzmittel für Glas, dessen Silikatgemenge bei Einwirkung von Flußsäure durch Verflüchtigung von gasförmigem Siliciumfluorid und durch Bildung von wasserlöslichem Natriumfluorid angegriffen wird: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6 \text{HF} = \text{SiF}_4 + 2 \text{NaF} + 3 \text{H}_2\text{O}$. In gasförmigem Fluorwasserstoff ist die Glasätzung daher matt, in wäßriger Lösung aber infolge der Entfernung des Natriumfluorids durchsichtig.

Flußspat dient auch als Zusatz zu hochschmelzenden Substanzen, wie den Silikaten, zwecks Erniedrigung ihres Schmelzpunktes, also als Flußmittel zur Schlackenbildung bei der Metallgewinnung, um das schwerere Metall durch die flüssige Deckschicht vor Oxydation zu schützen. So entstand der Name Flußspat für dieses Mineral, der für die freie Säure und das Element fortgebildet wurde. Als weißes Trübungsmittel für Emaille wird ebenfalls zum Ersatz des meistgebrauchten Zinnoxys in kleineren Mengen Kryolith und Flußspat benutzt. Das Element Fluor entsteht durch Elektrolyse von verflüssigtem Flußsäuregas in Gefäßen aus Platin, Flußspat oder Kupfer, den einzigen angriffsfesten Materialien. Es ist das reaktionsfähigste Element.

Auch Chlor kann nicht frei in der Natur vorkommen. Als Chlornatrium NaCl , oder Steinsalz und gelöst im Meerwasser hat es die weiteste Verbreitung, und als Chlorkalium und Chlormagnesium wesentlichsten Anteil an den Abraumalzen der Staffurter und analoger Salzlager. Aus Kochsalz wird es elektrolytisch neben Natronlauge und Wasserstoff gewonnen: $\text{Na}^+\text{Cl}^- + \text{H}^+\text{OH}^- + \ominus\ominus = \text{Na}^+\text{OH}^- + \text{Cl} + \text{H}$; ferner durch katalytische Beschleunigung der sonst sehr langsamen Oxydation von Salzsäure durch Luft mittels Kupferchlorürs (Deacon-

verfahren), wobei dieses in zwei schneller verlaufenden Vorgängen abwechselnd den Sauerstoff aufnimmt, das Oxychlorid $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ damit bildet, und ihn an Salzsäure wieder abgibt unter Rückbildung des Katalysators und Entstehung von Wasser und Chlor: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$. Dieses so gewonnene Chlor enthält aus der Luft noch 90% Stickstoff und wird in Chlorkalk verwandelt beim Hindurchleiten durch gelöschten Kalk: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{ClO} \cdot \text{Ca} \cdot \text{Cl}$. Chlorkalk ist das gemischte Calciumsalz der Salzsäure HCl und Unterchlorigsäure ClOH und gibt als Salz dieser letzteren Säure leicht seinen Sauerstoff zum Bleichen und Oxydieren (Desinfizieren) ab.

Auch der gebundene Sauerstoff höherer Oxyde, wie der Übermangansäure oder Chlorsäure, des Braunsteins, oxydiert Salzsäure zu Chlor, die frühere Methode zu seiner technischen Darstellung (Scheele), z. B.:



Wie mit Fluor, so vereinigen sich alle Elemente außer Sauerstoff, Stickstoff und den Edelgasen auch direkt mit Chlor, sehr oft unter starker Wärmeentwicklung, die zur Feuererscheinung führt, Wasserstoff sogar unter Explosion (Chlorknallgas). Allerdings verläuft diese letzte Reaktion an sich sehr langsam und bedarf der Beschleunigung durch Katalysatoren, Temperatursteigerung oder Bestrahlung durch Licht, insbesondere violettes oder ultraviolettes. Chlor ist ein starkes Oxydations- und daher Desinfektionsmittel und Desodorans. Es bleicht Pflanzenfarben bei Gegenwart von Wasser durch Zwischenbildung von Unterchlorigsäure, die sich leicht unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, ein Prozeß, der ebenfalls im Licht beschleunigt wird. Chlor wirkt indessen nicht nur oxydierend auf Farbstoffe, es substituiert auch langsam den Wasserstoff der organischen Faser und wirkt dadurch zerstörend auf die Faserstoffe, so daß es nach Erfüllung seiner Aufgabe als Bleichmittel durch Natriumthiosulfat (Antichlor), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, in unschädliches Kochsalz übergeführt werden muß.

Schon unter 6,6 Atm. Druck verflüssigt sich Chlor bei 20° und wird in sehr trockenem Zustande, weil es dann wenig reaktionsfähig ist, als Flüssigkeit in Stahlzylindern transportfähig. Wie das Fluor das Chlor aus den Chloriden freimacht, so dieses aus den Bromiden das Brom und aus Jodiden das Jod.

Nach dieser Methode wird das Brom technisch aus dem Magnesiumbromid der Mutterlaugen der Abraumsalze durch Chlor ausgetrieben, verflüchtigt und als braunrote erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 63° gewonnen. Brom substituiert den Wasserstoff in organischen Substanzen, und dient in der Farbstoffchemie zur Erzeugung wertvoller Farben, z. B. des Eosins aus dem Fluorescein. Die Salze des Bromwasserstoffs, neben Bromnatrium und Ammoniumbromid insbesondere das Bromkalium, dienen durch Herabsetzung der Herztätigkeit zur Beruhigung bei nervöser Schlaflosigkeit, und ferner noch zur Herstellung von Bromsilber für die photographischen Platten.

Jod findet sich als Pflanzeneiweißverbindung im Seetang und manchen Schwämmen bis zu 14% derselben angereichert, in der tierischen Schilddrüse, etwa 0,03%, als Thyrojodin. Seine Gewinnung aus der Mutterlauge der Kristallisation von Chilesalpeter, der etwa 0,05% als jodsaures Natrium enthält, erfolgt durch Reduktion des Jodats zu Jod mit Schwefligsäure. Zur Reinigung wird dann das Jod sublimiert; die schon bei Zimmertemperatur mit veilchenblauen Dämpfen flüchtigen blättrigen Kristalle schmelzen erst bei 116°. Der Dampf vergrößert bei Temperaturen oberhalb 800° abgesehen von seiner Ausdehnung durch die Wärme sein Volumen bis zur Verdopplung gegen 1700°: es spaltet sich also, molekulartheoretisch gesprochen, das zuvor zweiatomige Jodmolekül dabei in zwei einatomige Moleküle (V. Meyer). Die Lösung der metallischen Blättchen in Alkohol — Jodtinktur — dient zu Heilzwecken, da es durch Anregung starken Stoffwechsels die Beseitigung von Geschwülsten begünstigt. In gleicher Weise wirken Jodkalium und andere Jodide, ebenso organische Verbindungen, wie Jodothyrin und Thyrojodin, so daß die therapeutische Einführung dieser Jodpräparate u. a. gegen Kropfbildung verwendet wird, die sich durch Jodarmut in der geschwollenen Schilddrüse kennzeichnet. Als Jodform CHJ_3 , von analoger chemischer Zusammensetzung wie Chloroform CHCl_3 , dient Jod in der antiseptischen Wundbehandlung. In der Farbstoffchemie spielt es dieselbe Rolle wie das Brom, es wirkt nämlich farbändernd durch Substitution. Mit Stärke bildet Jod eine charakteristische schön blaue Adsorptionsverbindung, die Jodstärke. In Schwefelkohlenstoff löst Jod sich mit violetter, in Wasser und Alkohol mit braunroter Farbe auf, welche Verschiedenheit durch seine geänderte Molekulargröße in den verschiedenen Lösungsmitteln bedingt ist.

Die Wasserstoffverbindungen der Halogene sind einander sehr ähnlich: es sind leicht wasserlösliche farblose Gase von stechendem Geruch, Säuren, deren wichtigste die Salzsäure HCl ist. Sie rauchen an wasserhaltiger Luft durch Bildung von Nebel, der aus kondensierten Tröpfchen der wäßrigen Lösung niederen Dampfdrucks besteht. Als Nebenprodukt der Sulfatgewinnung entsteht Salzsäure aus Steinsalz und Schwefelsäure, die als beständigere Säure das flüchtige Gas austreibt, trotzdem es in Lösung als stärkste Säure gilt: $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$. Im Magensaft des Menschen ist Salzsäure zu etwa $\frac{1}{3}$ % vorhanden (in dem des Hundes in größerem Betrage) und veranlaßt bei krankhafter Vermehrung durch Verdauungsstörung das „Magenbrennen“. Die Lösung der Säure ist schwerer als Wasser. Ihr Gehalt an Salzsäure steigt mit der Dichte und ist dadurch zu bestimmen. Sie löst wie alle stärkeren Säuren unter Wasserstoffentwicklung die Metalle auf, welche unedel sind, sofern sie nicht unlösliche Salze bilden und dadurch die weitere Einwirkung hindern; Salzsäure löst aber nicht die edlen Metalle Platin, Gold, Quecksilber, Silber, Kupfer und auch nicht das Blei. Salzsäure bildet mit Metalloxyden wie alle Säuren Salze und dient daher zum Reinigen von Metallflächen als „Lötwasser“. Bei höherer Temperatur oder in größerer Konzentration wird Salzsäure von Sauerstoff oder höheren Oxyden zu Chlor oxydiert, von Salpetersäure in gleicher Weise. In solchem Gemisch, von den Alchemisten Königs-

wasser genannt, wird Gold, der König der Metalle, gelöst, ebenso auch Platin. Noch leichter zu oxydieren ist Bromwasserstoff, am leichtesten Jodwasserstoff, dagegen, wie nach dem periodischen System auch zu erwarten, Fluorwasserstoff gar nicht.

Analoge Regelmäßigkeiten zeigen Dichte, Farbe und andere Eigenschaften ^{Chlorate.} der Halogene selbst wie ihrer Verbindungen, die sämtlich analoge chemische Zusammensetzung haben. Die Salze der Chlorsäure und Perchlorsäure entstehen anodisch elektrolytisch aus den Chloriden, das Kaliumperchlorat ist sehr schwer löslich. Sie dienen zur Darstellung von Sprengstoffen, indem sie als Sauerstoffträger mit leicht oxydierbaren Substanzen, den Kohlenstoffträgern, kombiniert werden. Die Chlorat- und Perchloratsprengstoffe enthalten daneben organische Nitroverbindungen und Rizinusöl zur „Phlegmatisierung“ des gegen Schlag sonst sehr empfindlichen Chlorats. Für Zündholzmasse benutzt man ein Gemenge mit Grauspießglanz, für Feuerwerk Gemische mit Schellack oder Schwefel (gefährlich!) und flammenfärbenden Salzen des Strontiums, Baryums und Kupfers.

Chlorstickstoff und Jodstickstoff sind zwei Halogenabkömmlinge des Ammoniaks, dessen Wasserstoff in ihnen durch Chlor bzw. Jod ersetzt ist. Chlorstickstoff NCl_3 ist ein dunkelgelbes Öl, das als stark endotherme Substanz äußerst heftig explosiv ist, und schon durch direktes Sonnenlicht, sicher aber durch chlorierbare organische Substanz wie Terpentinöl explodiert. Sein Entdecker (Dulong 1812) verlor bei den betreffenden Arbeiten ein Auge und erlitt schwere Handverletzungen. Chlorstickstoff ist darstellbar durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Ammoniak oder Chlorammonium. Analog bildet sich Jodstickstoff aus Jodlösung und Ammoniak, wobei aber nur bis zur Hälfte der Ammoniakwasserstoff durch Jod vertretbar ist zu $\text{NH}_3 \cdot \text{NJ}_3$, einem schwarzvioletten kristallisierten Pulver, das nur feucht nicht gefährlich ist, in trockenem Zustande aber durch die leisesten Erschütterungen schon heftigst explodiert. Die Bildung solcher explosiven Verbindungen aus den Elementen ist natürlich bei Normalbedingungen nicht möglich. Nur in gekoppelter Reaktion entstehen sie, also hier dank der gleichzeitigen Bildung von Halogenwasserstoff, die unter Energieentwicklung verläuft.

Wie sich hier Verbindungen zwischen Metalloiden bilden, so zeigen auch die ^{Säurehaloide.} Halogene Neigung sich untereinander zu vereinigen, zu einem Jodtrichlorid JCl_3 z. B. Diese Verbindungen haben aber nicht die Eigenschaft von Salzen, sich in Wasser unter Ionisation zu lösen, sie werden vielmehr von Wasser zersetzt unter Bildung der betreffenden Säure und heißen daher Säurehaloide. Sie entstehen meist aus den Elementen direkt oder mit den betreffenden Säuren, und manche haben technische Bedeutung zur Darstellung von Säurehaloiden anderer anorganischer und besonders organischer Säuren, so das feste Phosphorpentachlorid PCl_5 und das flüssige Trichlorid PCl_3 , die mit Wasser neben Salzsäure sich zu Phosphorsäure, bzw. Phosphorigsäure umsetzen. Schwefeltetrachlorid SCl_4 gibt Schwefligsäure SO_2H_2 , ebenso unter Schwefelabscheidung das rote Schwefeldichlorid SCl_2 und der gelbe flüssige Monochlor-

schwefel S_2Cl_2 , der zum Vulkanisieren des Kautschuks dient, also zur Einverleibung von Schwefel in denselben (teils als Lösung, teils chemisch gebunden), durch die der Kautschuk seine wertvolle Eigenschaft hoher Elastizität erst erhält. Die ebenfalls flüssigen Stoffe Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 und Nitrosylchlorid $NOCl$ sind die Säurechloride der Schwefelsäure bzw. Salpetrigsäure. Siliciumchlorid $SiCl_4$ und Zinnchlorid $SnCl_4$ leiten sich von der Kieselsäure $Si(OH)_4$, bzw. der Zinnsäure $Sn(OH)_4$ ab.

Mangan-
verbindungen.

Das Mangan ist sehr wechselwertig, außer der erwähnten Höchstwertigkeit sieben kann es in wichtigen charakteristischen Verbindungen sechs-, vier-, drei- und zweiwertig auftreten und zeigt daher je nach der Wertigkeit Ähnlichkeit und Isomorphie mit analogen Verbindungen von Elementen der verschiedensten Gruppen. Während mit Permanganaten die Perchlorate isomorph sind, beispielsweise aus ihren gemischten Lösungen mit der violetten Farbe des Permanganations kristallisieren, sind mit den grünen Manganaten sechswertigen Metalls die Sulfate und Chromate isomorph und kristallisieren grün aus den gemischten Lösungen. Ähnlich dem Bleidioxid der vierten Gruppe ist das Mangandioxid MnO_2 . Es bildet als der natürliche schwarze Braunstein das Hauptvorkommen des Elements, färbt eisenhaltiges Glas und Emaille braun und hat daher seinen Namen. Ist in den beiden höchstwertigen Verbindungen das Metalloxyd säurebildend, so ist es hier fast indifferent, d. h. Salze mit Basen sind unlöslich oder wenig beständig, und auch das Salz der Salzsäure, das grünbraune Tetrachlorid, $MnCl_4$, ist, wie das Bleitetrachlorid, $PbCl_4$, unbeständig, geht unter Chlorentwicklung leicht in das zweiwertige Salz Manganchlorür, $MnCl_2$, über. Selbst Salze der dreiwertigen Metallbase sind in Lösung nicht sehr beständig, wie das violettrote Manganisulfat, das aber beständige Komplexe, z. B. Alaune bildet, die seine Ähnlichkeit mit den dreiwertigen Elementen Aluminium, Chrom und Eisen dartun. Das wasserhaltige Oxyd selbst ist beständig als natürlicher braunschwarzer Braunit (Mn_2O_3), ähnlich dem Hausmannit (Mn_3O_4), der aber als Manganosalz des Mangandioxyds MnO_2 , also als Manganomanganit aufzufassen ist, anders als der Spinell oder der Magnetkieserit Fe_3O_4 , der das Ferrosalz des Ferrioxyds Fe_2O_3 ist. Die gewöhnlichen beständigen Salze des Mangans sind die des zweiwertigen schwachrosafarbenen Manganions, die sehr ähnlich im Verhalten den Magnesium- und den Ferroverbindungen sind. So ist das unlösliche Mangancarbonat $MnCO_3$, der natürliche Manganspat, isomorph mit ihren Carbonaten, und ebenso sind es das Chlorid, Sulfat und die Alkalidoppelsalze.

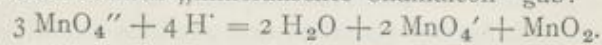
Das Metall entsteht durch Reduktion der Oxyde mit Aluminium oder Magnesium und dient als Zusatz zum weißen Roheisen zwecks Darstellung von Stahl nach dem Bessemerprozeß durch Entkohlung des Eisens mit Luft, weil bei der Oxydation des Mangans seine hohe Verbrennungswärme zur Erhaltung der notwendigen hohen Temperatur beiträgt. Auch für Legierungen, z. B. Manganin, ein Widerstandsmaterial, wird es verwendet. Es bildet den Übergang vom Chrommetall zur Gruppe des Eisens, dem es sonst in Aussehen (mit rötlichem Ton), im Schmelzpunkt, ca. 1400° , und im chemischen Verhalten

sehr ähnelt. Es ist unedel, leicht in Säure löslich zu Manganverbindungen, die in Alkali sich rasch oxydieren zu dunklem Sesquioxyd Mn_2O_3 oder Dioxyd MnO_2 . Infolge leichten Valenzwechsels übertragen sie als Katalysatoren, den Sauerstoff schnell, z. B. vom Kaliumpermanganat, auf Reduktionsmittel und man bezeichnet diese katalytische Einleitung einer Reaktion als Induktionswirkung.

Oxydierend wirkt das Oxyd vierwertigen Mangans, der Braunstein, der als technisches Oxydationsmittel dient, und als solches auch im Leclanchéelement zur Depolarisation des positiven Pols verwendet wird, an dem sich der Wasserstoff entwickelt, während Zink der negative Pol, das Reduktionsmittel, und Salmiak der Elektrolyt ist. Bei Zimmertemperatur wirkt der Braunstein nur sehr langsam, so daß das Element nur intermittierend, z. B. als Klingeelement, zu gebrauchen ist. Bei Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhitzen wird aus Braunstein lebhaft Sauerstoff entwickelt und Mn_2O_4 gebildet.

Grünes Manganat entsteht beim Schmelzen von Manganverbindungen mit alkalischen Oxydationsmitteln oder mit Alkali und Sauerstoff:

$MnO_2 + 2 KOH + O = K_2MnO_4 + H_2O$. Die freie Säure aber zerfällt freiwillig in die zwei Seitenstufen Mangandioxyd und die rote Permangansäure, welche Reaction durch Säure beschleunigt wird, so daß auch durch die Kohlensäure der Luft der Farbumschlag nach rot eintritt, der dem Manganat den alchimistischen Namen „mineralisches Chamäleon“ gab:



Technisch erfolgt die Darstellung von schwerlöslichem Kaliumpermanganat durch elektrolytisch-anodische Oxydation der konz. Lösung der Manganatschmelze, wodurch die metallisch glänzenden Kristalle ausfallen, die zur starken Oxydation in der organisch-chemischen Präparatenindustrie viel Verwendung finden. Hierbei bildet sich in saurer Lösung die lösliche Manganoverbindung unter Entbindung von fünf Sauerstoffvalenzen, in alkalischer Lösung das unlösliche Mangandioxyd unter Betätigung von nur drei Valenzen für eine Mollkül Permanganat; sauer:

$2 MnO_4K = 2 MnO + K_2O + 5 O$; alkalisch: $2 MnO_4K = 2 MnO_2 + K_2O + 3 O$. Alle Permanganate haben in Lösung die gleiche violette Farbe des Ions. Mit konz. Schwefelsäure bildet sich das grüne flüchtige Anhydrid Mn_2O_7 , das sich explosiv zersetzt und daher sehr stark oxydiert.

Manganoxyde färben Glasschmelzen violett, so daß sie zur Entfärbung des komplementärfarbigem gelbgrünen Eisenglases dienen.

Achte Gruppe des periodischen Systems. Zwischen den ersten acht und den letzten sieben Gliedern der drei großen Periodenreihen stehen je drei Elemente, die in den zwei kleinen Perioden keine Homologen haben (s. Tabelle S. 84). Es sind die Elemente der Eisenreihe Eisen, Kobalt und Nickel und die beiden dreiteiligen Reihen der leichten und schweren Platinmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium vom spez. Gewicht 12, sowie das

Metalle der
Eisen- und
Platinreihe.

Osmium, Iridium und Platin mit der Dichte 22. Sie bilden den Übergang von den Chrommetallen über Mangan zu der Untergruppe des Kupfers der ersten Hauptgruppe des Systems. An das Eisen und die edleren Metalle Kobalt und Nickel schließt sich das noch edlere Kupfer, an das Palladium analog das Silber, an das Platin das edelste Metall, das Gold an. Und weil diese drei Reihenelemente hier jeweils viel weniger von einander verschieden sind als die links davon stehenden positiveren oder die rechts befindlichen negativeren, so bilden sie zusammen eine einzige, die achte Gruppe. Die Berechtigung zu dieser Zahl sieht man in der Höchstvalenz acht des Osmiums und Rutheniums ihrer sehr leicht flüchtigen kristallisierten Tetroxyde OsO_4 und RuO_4 .

Das Osmiumtetroxyd oxydiert Fette und Gewebe stark und wird dabei zu schwarzem Metall reduziert, so daß die Dämpfe bei Einwirkung auf das Auge Erblinden herbeiführen und auch sonst stark giftig wirken. In der tierischen experimentellen Histologie dient das Oxyd zum Härten der Gewebe. Die Bezeichnung als Überosmiumsäure ist unrichtig, weil das Oxyd keinen Wasserstoff enthält und auch keine entsprechenden Salze existieren. Wohl aber gibt es vom Ruthenium und Osmium Salze der sechswertigen Metallsäure, die auch vom Platin und Iridium und auch vom Eisen bekannt sind. Das Platinat, das Iridat und Ferrat wird elektrolytisch anodisch in alkalischen Elektrolyten gewonnen, das rote eisensaure Salz, das isomorph mit dem Sulfat ist, auch durch Schmelzen von Eisen mit Salpeter. Die Lösungen sind als Salze schwacher Säuren hydrolytisch gespalten und zerfallen freiwillig unter Sauerstoffentwicklung. Vierwertig sind alle Platinmetalle, vielleicht auch das Eisen im Chlorid, dem in Lösung und als Dampf bei 400° die Doppelformel zukommt $\text{Cl}_3:\text{Fe} \cdot \text{Fe}:\text{Cl}_3$. Vom Platin ist die vierwertige Metallstufe die wichtigste. Ihr Chlorid zersetzt sich beim Erhitzen unter bestimmtem für jede Temperatur konstanten Druck zum Trichlorid, das bei höheren Temperaturen weiter zerfällt mit analogem Gleichgewicht zwischen Chlor, Platintrichlorid PtCl_3 und Platindichlorid PtCl_2 , welches schließlich bei etwa 600° ähnlich dissoziiert zu Metall und Chlor. Auch vom Iridium hat man die drei Stufen und hier sogar noch die Chlorstufe einwertigen Iridiums bei etwa 800° finden können, die, wie alle niedrigen Haloide von Edelmetallen, unlöslich sind.

Zum Zwecke einer einheitlichen allgemeinen Nomenklatur ist vorgeschlagen (Werner), die einwertigen, zweiwertigen Verbindungen usw. durch entsprechende Buchstabenannexe an den Elementwortstamm zu bezeichnen, also z. B.: IrCl als Iridachlorid; IrCl_2 als Iridochlorid; IrCl_3 als Iridichlorid; IrCl_4 als Iridechlorid; die Fünf-, Sechs-, Sieben- und Achtwertigkeit aber durch die analogen Endungen an, on, in und en, auszudrücken.

Trennung der
Platinmetalle.

In Lösung sind fast nur Komplexe der Platinmetalle beständig. Durch Auflösung der natürlichen Platinlegierungen, die alle sechs Platinmetalle in der Regel enthalten, in Königswasser löst sich das Platin als Platinchlorwasserstoff, PtCl_6H_2 , und die analogen Komplexe der Hexachlorwasserstoffsäuren des Iridiums und Palladiums, während Ruthenium und

Osmium als die höchsten Oxyde sich dabei verflüchtigen lassen, Rhodium aber ungelöst bleibt. Beim Erhitzen auf 115° bildet sich durch Dissoziation der noch beständige Komplex zweiwertigen Palladiums, H_2PdCl_4 , und dreiwertigen Iridiums H_3IrCl_6 , während der von vierwertigem Platin allein unverändert bleibt. Beim Versetzen mit Salmiak fällt deshalb nunmehr nur Platin als unlösliches Ammoniumsalz aus, als gelber Platinsalmiak $PtCl_6(NH_4)_2$. Beim Glühen dieses Salzes entsteht das Metall, das man der hierbei zusammenhängenden porösen Form wegen Platinschwamm nennt. Auch die analoge Kaliumverbindung ist unlöslich, die des Natriums dagegen löslich, wodurch die beiden ähnlichen Alkalimetalle analytisch trennbar sind. Die freie rotbraune komplexe Säure des Iridiums, H_2IrCl_6 , wird beim Erhitzen mit Alkali durch Reduktion zu beständigem dreiwertigen Komplex grün, beim Erwärmen für sich aber durch Hydrolyse zu kolloidem Dioxyd blau, welcher Farbwechsel dem Metall den Namen gab (Berzelius).

Das wasserfreie Dioxyd IrO_2 zersetzt sich bei etwa 1000° unter Sauerstoffentwicklung mit bestimmten Drucken, die aber anders als bei den Chloriden von dem Zersetzungsgrade des Oxyds abhängig sind, also sich verhalten wie Dissoziationsdrucke von Lösungen des entstandenen Metalls im überschüssigen Oxyd. Auch daraus ist auf die Ähnlichkeit amorpher fester Substanzen mit Flüssigkeiten großer innerer Reibung zu schließen. Geadeso verhalten sich die Oxyde des Platins, Palladiums und auch des Kupfers, ähnlich auch die Wasserstoffverbindung des Palladiums, die am leichtesten entsteht, wenn Palladium bei der Elektrolyse sauren Wassers als Kathode benutzt wird. Ihre Wasserstofftension ist ebenfalls abhängig vom Gehalt an Wasserstoff, der bis zum 1000fachen Volumen des Metalls sich steigern kann, und eine feste Lösung von überschüssigem Metall in einer chemischen Verbindung beider Komponenten wahrscheinlich macht. Der metallisch gelöste Wasserstoff, besonders der im Nickel, Palladium und Platin vermag mit viel größerer Geschwindigkeit zu reduzieren als gewöhnlicher, und dies wird in der organisch-chemischen Technik benutzt, z. B. zum „Härten“, d. h. durch Überführung von ungesättigten flüssigen Ölen in den festen Aggregatzustand durch Reduktion zu gesättigten.

Das Palladiumchlorür $PdCl_4H_2$ dient in Lösung zum Nachweis von Leuchtgas an undichten Leitungsstellen, indem das Kohlenoxyd des Gases daraus dunkles Metall feiner Verteilung, sog. Mohr, abscheidet. Die komplexen analogen Cyanüre des Platins sind ausgezeichnet durch Dichroismus d. h. Farbenverschiedenheit in verschiedenen Richtungen, und eine hervorragend schöne Fluoreszenz, den Oberflächenschiller, d. i. eine Farbverschiedenheit im auf- und durchfallenden Licht, meist blau bis gelb, wie das Kaliumsalz $Pt(CN)_4K_2$, aber auch violett, wie das Baryumsalz; purpurfarben ist die Magnesiumverbindung, braungrün das Yttriumsalz. Viele von ihnen, besonders das Baryumsalz, übrigens auch das Baryum- und Calciumwolframat, die Sidotblende (ZnS) u. a., haben dazu die Eigentümlichkeit, die unsichtbaren Röntgen- und γ -Radiumstrahlen in sichtbare zu verwandeln, nämlich unter ihrer Bestrahlung wundervoll zu leuchten, so daß ein beleuchteter Körper, soweit er strahlungs-

undurchlässig ist, zwischen Röntgenröhre und einem Schirm, der mit diesen Salzen bestrichen wird, sich als Schatten auf dem Schirm abhebt.

Komplexverbindungen durch Addition von Ammoniak bildet hervorragend das Platin, ähnlich das Palladium, dann aber auch das Rhodium und Iridium, die sich hierbei, wie auch sonst zueinander, geradeso homolog verhalten, wie jene ersteren beiden und wie Osmium und Ruthenium. Ganz besonders sind diese Koordinationsverbindungen aber am dreiwertigen Kobalt studiert worden. Ob die Metalle zwei-, drei- oder vierwertig sind, sie addieren entweder bis zu vier oder meist bis zu sechs Moleküle (s. S. 91) Ammoniak, die ganz oder zum Teil auch durch andere Moleküle, z. B. Derivate von Ammoniak, oder auch durch Wasser vertreten werden können. Bei Austritt indessen einer oder mehrerer dieser Neutralmoleküle werden sie ersetzt durch Ionen, die dadurch der zweiten ionogenen Koordinationssphäre entzogen werden und in die erste nicht ionogene eintreten. So existieren vom vierwertigen Platin folgende Komplexe mit kontinuierlich abnehmender Leitfähigkeit, d. h. Jonisation: $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl} \cdot \text{Cl}_3$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl}_2$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3 \cdot \text{Cl}$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$. Die Leitfähigkeit der letzten Verbindung ist fast Null, bei weiterem Verlust an Ammoniak aber wird der Komplex negativer, saurer Natur, die Leitfähigkeit wächst wieder, bis das gesamte Ammoniak durch Chlor vertreten ist, z. B. in dem unlöslichen Kaliumplatinchlorid PtCl_6K_2 .

Platin findet sich wenig in silberhaltigem Blei, das Platinerz hauptsächlich im Ural, und nur an sekundärer Stätte. Es wird ausgewaschen aus den Geschieben und Geröllen und durch Legierung mit Blei oder Zink von unedlen Oxyden und Verunreinigungen befreit. Platin sieht dunkler aus als Silber, von dem es seinen spanischen Namen trägt (Ulloa-Scheffer). Verwendung findet es wegen seiner hohen Schmelztemperatur, 1725° , verknüpft mit seiner geringen chemischen Angreifbarkeit. Iridium schmilzt erst bei 2348° , und es ist spröder als Platin und hart, ebenso Osmium, dessen Schmelzpunkt bei 2500° liegt. Iridium dient daher als Zusatz bis zu 20% für harte Platinlegierungen. Das Oxyd des Iridiums IrO_2 löst sich in Emaille und Glas schwarzfärbend auf und dient technisch diesem Zwecke. Palladium (Wollaston) schmilzt bei 1541° , es ist unedler als Platin und löst sich leicht in Salpetersäure auf. Das Rhodium benutzt man in ganz kleinen Mengen — es ist das kostbarste der Platinmetalle — in Gestalt organischer Verbindungen als Zusatz zum Glanzgold für Glas und Porzellan. Mit Platin legiert, zeigt es gegen reines Platin eine so hohe thermoelektrische Kraft, daß die Kombination zweier Drahtschenkel von Platin und Platinrhodium zur bequemen elektrometrischen Messung besonders hoher Temperaturen dient (Le Chatelier.)

In feiner Verteilung als Mohr oxydiert sich reines Platin leicht, das Oxydgemisch von Oxyd und Oxydul, welches dabei entsteht, zersetzt sich aber oberhalb 500° , so daß bei höherer Temperatur dies Oxyd sich nicht mehr bildet, gröberes Metall aber, also insbesondere Draht und Blech infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit sich auch unterhalb 500° nicht merklich oxydieren. Iridium ist bei höherer Temperatur leicht oxydierbar; denn erst oberhalb

1000° wird das feste Oxyd unbeständig, Palladiumoxydul PdO zersetzt sich schon oberhalb 800°. Trotzdem verstäuben bei viel höheren Temperaturen noch diese Platinmetalle in Sauerstoff sehr stark, besonders Iridium, nicht aber in sauerstofffreien Gasen, so daß die Erscheinung vielleicht auf die Bildung eines bei der hohen Temperatur gasförmigen Oxyds zurückzuführen ist.

Zu Geräten für chemische Untersuchungen wird Platin verwandt, es wird von Flußsäure und konz. Salpetersäure z. B. nicht angegriffen, muß indessen vor legierenden Metallen, besonders Blei und Silber, und vor Verbindung mit elementarem Kohlenstoff, Phosphor, Silicium und Arsen geschützt werden. Ferner ist die Bildung von Platinaten durch Oxydation bei Gegenwart von Alkali zu vermeiden, und schließlich Chlor, daß das Platin langsam unter Chloridbildung angreift. Ein kleiner Teil Platin dient auch als Schmuck und zur elektrolitischen Platinierung, z. B. von analytischen Gewichten. Die Verwendung von vergoldeten Platingefäßen zur Konzentration von Schwefelsäure hat aufgehört, die für Anoden bei der technischen Chloralkalielektrolyse wird derjenigen von Magnetitelektroden (Fe_3O_4) weichen. Ersetzbar ist es auch durch geeignete Nickellegierungen u. a. bei der Glühlampenfabrikation, bei welcher es die Stromzuführung durch das Glas hindurch bewirkt, da es den gleichen Ausdehnungskoeffizienten hat wie dieses. Aber der Hauptverbrauch an Platin, nämlich als unangreifbarer Stift in der hochschmelzenden Emaille künstlicher Zähne, sowie als nichtoxydierbare und temperaturbeständige Kontaktblättchen und -Nieten bei den Zündungen der Kraftwagenmotoren, wird sich kann vermindern, und so steigt der Preis fortgesetzt seit 1895 von 700 auf 6700 Mark im Jahre 1912 für 1 kg. Zur „Versilberung“ in der Porzellanmalerei dient es aus den gleichen Gründen und erzeugt auch die schönen grauen Töne des Kopenhagener Porzellans.

Besonders interessant ist seine katalytische Fähigkeit bei der Autoxydation, die im Kontaktprozeß der Schwefeltrioxydfabrikation sowie für die Gasselbstzünder praktische Bedeutung hat. und schon viel früher im Döbereinerschen Feuerzeug Anwendung fand. Als Ursache der katalytischen Wirkung ist die feine Verteilung des Katalysators anzusehen neben seiner Fähigkeit, Sauerstoff in größerer Konzentration an der Oberfläche in fester Lösung zu binden, sei es als Gas, sei es als ein Peroxyd. Die beste katalytische Wirkung hat daher kolloidales Platin, welches in brauner Farbe durch elektrische Verstäubung von Drähten unter Wasser oder durch Reduktion des Chlorids bei Gegenwart eines Schutzkolloids darstellbar ist, z. B. mit Eiweiß, welches durch Bildung einer Kolloidverbindung mit Platin die Ausflockung des Metalls hindert. Mit Zinnchlorür entsteht kolloides Platin in roter Farbe, analog dem Cassiusschen Goldpurpur, welche Reaktion auch als scharfer Nachweis des Platins analytisch verwendet wird.

Die Elemente der Eisengruppe sind wesentlich zwei- und dreiwertig; Eisen und Kobalt geben eine Verbindung beider Stufen, den Spinellen entsprechend, das Kobalttetroxyd Co_3O_4 und den natürlichen Magnet Eisenstein Fe_3O_4 . Nur vom Nickel existiert das Oxyd vierwertigen Metalls, NiO_2 ,

Verwendung
des Platins.Katalyse des
Platins.

Eisengruppe.

ähnlich dem Braunstein MnO_2 . Das natürliche Sulfid des Eisens, der Pyrit oder Schwefelkies, FeS_2 , ist analog zusammengesetzt. Er ist das Hauptmaterial für die Erzeugung von Schwefeldioxyd, das beim Abrösten mit Luft neben Eisenoxyd sich bildet und zur Fabrikation von Schwefelsäure dient. Das Oxyd des Eisens, Fe_2O_3 , ist der kristallisierte natürliche Eisenglanz und der strahlig kristallinische Roteisenstein. Als Englischrot und als violette Eisenrot, durch Kornvergrößerung mit schmelzendem Kochsalz daraus erhalten, bildet es wertvolle Deckfarben für Metallanstriche. Auch die roten anorganischen Färbungen der Natur sind hauptsächlich durch Eisenoxyd bedingt, während die grünlichen oft durch das Silikat des Ferrooxyds oder Eisenoxydul bewirkt werden. Das freie Oxydul geht sehr leicht durch Oxydation in Eisenoxyd über. Das Eisenoxydhydrat ist der natürliche Brauneisenstein oder Raseneisenerz, der die gelben Ockerfärbungen der Tone bewirkt, die als Erdfarben unter dem Namen Ocker, gelbe Erde, Terra di Siena gehen, die braunen unter der Bezeichnung Umbra. Metallisch findet sich Eisen nur meteorisch und, wahrscheinlich auch meteorischen Ursprungs, in größeren Lagern auf Grönland und in Norwegen.

Die Oxyde der drei Metalle sind sämtlich nur schwachbasischer Natur, vom dreiwertigen Nickel sind keine Salze, nur das schwarze unlösliche Oxydhydrat bekannt, vom Kobaltioxyd nur komplexe Salze. Die Ferrisalze sind hydrolytisch gespalten, so daß ihre Lösungen durch kolloides Eisenhydroxyd $Fe(OH)_3$ braungelb sind. In stark saurer Lösung dagegen sind Ferrisalze fast farblos, ebenso wie das Ferriion. Nur undissoziiertes Eisenchlorid ist tiefgelb, Salze von schwächeren Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder Blausäure, sind nicht beständig oder sie sind unlöslich oder undissoziiert; so das schlecht leitende blutrote und ätherlösliche Ferrirhodanat $Fe(CNS)_3$, das zum scharfen analytischen Nachweis von Ferriverbindungen dient. Ferrisulfat ist nur als Komplex mit Alkalisulfaten, den Eisenalaunen, klar löslich, aber in der Hitze hydrolysiert, daher auch als Eisenbeize in der Färberei verwendbar. Ferricyanid existiert nur in komplexen Salzen, wie das Kaliumferricyanid $[Fe(CN)_6]K_3$, das rote Blutlaugensalz; vom Ferrosalz leitet sich analog das gelbe Blutlaugensalz, $[Fe(CN)_6]K_4$ ab. Ein anderes komplexes Ferrisalz ist das der organischen Oxalsäure, das lichtempfindliche Kaliumferrioxalat, $[Fe(C_2O_4)_3]K_3$, das im Sonnenlicht sich freiwillig zersetzt und in das reduzierende gelbe Kaliumferrioxalat $[Fe(C_2O_4)_2]K_2$ übergeht, daher zur Reduktion von Platinsalzen in der Photographie dem Platintonbad zugefügt wird.

Von Ferrosalzen ist der Eisenvitriol $FeSO_4$ in der Färberei als Eisenbeize im Gebrauch oder zur Desinfektion, indem das Ferroion als Induktor bei Sauerstoffübertragungen wirkt, wie das Manganion infolge leichten Valenzwechsels. Die Ferrosalze sind nämlich leicht oxydierbar, auch an feuchter Luft, sie sind daher Reduktionsmittel: $2 Fe^{++} + O + H_2O = 2 Fe^{+++} + 2 OH^-$; da nun dies unter Bildung von Base vor sich geht, so entstehen ohne freie Säure aus den Ferroverbindungen an der Luft oxydierte, aber basische unlösliche Verbindungen. Andererseits haben Ferriionen oxydierende Wirkung, indem sie in Ferrosalz übergehen, so daß z. B. in saurer jodhaltiger Lösung ein Gleich-

gewicht zwischen beiden besteht: $\text{Fe}^{+2} + \text{J} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + \text{J}'$. Hierauf ist möglicherweise die physiologische Wirkung des in dem Blutfarbstoff enthaltenen Eisens zurückzuführen, der den Sauerstoff von den Lungen zu den Geweben transportiert. Auch der grüne Pflanzenfarbstoff Chlorophyll, der ähnliche Zusammensetzung hat, enthält Eisen. Das Ferrocyanat, der natürliche unlösliche Spateisenstein, wird durch die Kohlensäure des Wassers wie der isomorphe Kalkspat als Bicarbonat zu Eisensäuerlingen gelöst, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, die an der Luft durch Oxydation unter Kohlensäureentwicklung Eisenoxyd fallen lassen. Die Ferroverbindungen sind isomorph mit den analogen des Calciums, Magnesiums, Mangans, Zinks, aber auch des Kobalts und Nickels.

Das Nickelion ist grünfarbig, das Kobaltion rot, so daß ähnlich den anderen Zwillingselementen, den roten Neodym- und den grünen Praseodymsalzen farblose Mischlösungen der komplementärfarbigten beiden Salze erhalten werden können. Nickelsalze sind ziemlich giftig und bewirken Erbrechen, wie andere giftige Metallsalze. Das wasserfreie Kobaltchlorür sieht wie das undissoziierte Salz blau aus, und die unsichtbaren rosafarbenen Schriftzüge, die mit einer verdünnten roten Lösung als Tinte auf gleichfarbigem Papier erhalten werden, lassen sich beim Anwärmen durch Blaufärbung erkennen: Sympathetische Tinte. Der Nickelkomplex mit Ammoniak $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ hat die analoge Zusammensetzung und die tiefdunkelblaue Farbe des Kupferkomplexes. Die Kobaltkomplexe sind sehr wechselfarbig.

Die Sulfide der Eisengruppe von der Formel $\text{R}^{\text{II}}\text{S}$ sind schwarz. In der Natur findet sich außerdem das Disulfid des Eisens, der Eisenkies FeS_2 , der aus Schwefeleisen FeS mit Schwefel bei 70° auch synthetisch entsteht. Das Kobalt und Nickel findet sich natürlich als Arsenid, Speiskobalt CoAs_2 und Kupfernickel NiAs , letzteres wegen seines kupferartigen Aussehens so genannt; der mittelalterliche Name Nickel hat die gleiche Bedeutung wie Kobold. Die Sulfide fallen aus saurer Lösung nicht aus, weil ihre Löslichkeit nicht gering genug ist und infolge der geringen Konzentration der Lösung an Schwefelion bei Gegenwart von Säure durch Schwefelwasserstoffgas nicht überschritten wird. Durch Alkalisulfide aber ist es fällbar, doch lösen sich die einmal gefällten Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts in verdünnter Säure nicht mehr auf, vielleicht infolge Polymerisation zu unlöslichem $(\text{NiS})_x$ bzw. $(\text{CoS})_x$.

Nach dem Rösten der natürlichen Sulfide werden die erhaltenen Oxyde zur Metaldarstellung mit Kohle reduziert, natürliche Silikate, wie der Garnierit, ein Nickelsilikat, mit basischen Zuschlägen zur Schlackebildung als Schutz vor der Oxydation. In dem wichtigen Hochofenprozeß wird zur Eisendarstellung das so gewonnene oder das natürliche Oxyd als geschmolzenes Gußeisen ausgebracht, das bis zu 5% Kohlenstoff enthält, zumeist als Graphit, im grauen Roheisen durch langsame Ausscheidung gelösten Kohlenstoffs entstanden, oder chemisch gebunden als Eisencarbid oder Cementit Fe_3C , besonders bei Gegenwart von viel Mangan, im weißen Roheisen. Reines kohlenstoffreies Eisen wird durch Reduktion aus Oxyd mit Aluminium gewonnen, oder mit Wasserstoff, wodurch sich bei niedriger Temperatur das Metall in sehr

Metallurgie des Eisens.

feiner Verteilung bildet, das infolgedessen an der Luft schnell unter Erglühen sich oxydiert: pyrophorisches Eisen. Auch elektrolytisch kathodisch erhält man aus neutraler Ferrosulfatlösung reines metallisches Eisen. Es ist schneller magnetisierbar als kohlenstoffhaltiges und bietet daher für den Bau der Elektromotore Vorteil. Auch metallisches Kobalt und Nickel ist magnetisch, wenn auch schwächer als Eisen. Ihr spez. Gewicht, fast 9, ist höher als das des Eisens, 7,84, ihr Schmelzpunkt etwas niedriger, etwa 1500°.

Eisensorten. Eisen schmilzt bei 1600°, erweicht aber schon bei 600° und ist daher zu schweißen und formfähig durch Schmieden, wenn es nicht mehr als 0,5% Kohlenstoff enthält — Ferrit —. Bei größerem Gehalt, bis zu 2,3%, sinkt der Schmelzpunkt auf etwa 1400 bis 1200°, und beim Abschrecken der Schmelze erhält man gehärtetes Eisen, den glasharten Stahl, eine kristallisierbare feste Lösung von Ferrit und Cementit in wechselnden Mengen. Beim erneuten Erhitzen, dem „Anlassen“, wird die Umwandlung in das bei niedriger Temperatur beständigere System der beiden getrennten Komponenten beschleunigt und dadurch der Härtegrad vermindert. Aus der Dicke der Oxydschicht aber, die durch Anlauffarben dünner Blättchen erkennbar ist und von der Anlaßzeit abhängt, wird auf den Umwandlungs- und damit auf den Härtegrad geschlossen. Die dünnste Oxydschicht, welche das violette Licht absorbiert, also blaßgelb ist, zeigt die größte Härte an, die geeignet ist für Eisenbearbeitung, die blaue Oberflächenfarbe des Stahls die für Holz passende Härte. Bei langsamer Abkühlung von Eisen mit 0,8 bis 1% Kohlenstoff erhält man unterhalb 690° in der erweichenden Masse ein Eutektikum aus Cementit und Ferrit, den Perlit, dem infolge seiner Homogenität größte Festigkeit zukommt, einen ungehärteten Stahl.

Das graue Gußeisen ist leichtflüssig oberhalb 1000° und daher gießbar, aber durch die heterogene Graphitabscheidung ohne großen Widerstand gegen Zug und Durchbiegung. Zur gewünschten Entkohlung zwecks Stahl- und Schmiedeeisenerzeugung wird weißes manganhaltiges Gußeisen benutzt, indem im Konverter Luft durch die glühende Masse gepreßt wird, eventl. unter Zusatz von andern Metallen, bis der Flußstahl oder das Flußeisen die gewünschte Zusammensetzung hat: Bessemer-Verfahren.

Ein selbst kleiner Phosphorgehalt macht das Eisen kaltbrüchig, Schwefel macht es warmbrüchig. Zu ihrer Entfernung wird der Konverter mit einem basischen kalkhaltigen Futter ausgekleidet (Thomas-Gilchrist), das den Phosphor nach seiner Oxydation als tertiäres basisches Phosphat aufnimmt, die Thomasschlacke, die gemahlen, aber unaufgeschlossen als Düngemittel für sauren, insbesondere kieselsäurereichen Boden, Verwendung findet. Nach dem Siemens-Martin-Verfahren wird Stahl durch Kombination von kohlenstoffreichem Gußeisen und kohlenstoffarmen Schmiedeeisenabfällen hergestellt, nach einem weiteren Verfahren auch durch Einverleiben von Kohlenstoff in festes Schmiedeeisen während langer Erhitzung — Zement- oder Temperstahl — mit nachfolgendem Durchschmelzen in Tiegeln.

Rosten des Eisens. Die leichte Oxydierbarkeit des Eisens bedingt sein Rosten, nicht durch Wasser allein, auch nicht in trockner Luft, wohl aber durch kombinierte

indirekte Autoxydation: $\text{Fe} + 2\text{OH} \cdot \text{H} + \text{O}_2 = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, wobei das primäre Hydroperoxyd das Eisenoxydulhydrat zu Eisenoxyd schnell weiteroxydiert. Dieser Vorgang wird durch Säure, auch durch die Kohlensäure der Luft beschleunigt, und daher wie zu erwarten, durch verdünntes Alkali behindert, durch sehr konzentriertes Alkali aber, welches Eisen unter Ferratbildung angreift, wieder begünstigt. Durch einen Überzug mit Zink wird das Rosten wirksam verhindert, indem das Zinkcarbonat auf der Oberfläche eine zusammenhängende Schicht bildet, die nicht wie der Eisenrost durch wechselnden Wassergehalt des Oxyds bei geänderter Luftfeuchtigkeit die Oberfläche ändert, also keine Risse in derselben entstehen läßt, die der feuchten Luft von neuem Zutritt gewähren würden. Bei Verletzung der Oberfläche aber wirkt das unedlere Zink, z. B. in Wasser als Elektrolyten, als unedlere Lösungselektrode gegen das edlere Eisen. In diesem galvanischen Element des „galvanisierten“ Eisens wird also nicht etwa das Rosten des Eisens durch den Überzug noch beschleunigt, wie das der metallische Zinnüberzug im Weißblech bewirkt, der bei Verletzung der Oberfläche als edlere Elektrode des entstehenden Elements den Rostprozeß des unedleren geradezu fördert. Der Zinnüberzug gestattet dagegen die Verwendung des Eisens für Kochzwecke, z. B. in Konservenbüchsen mit schwachsaurem Inhalt, dem weder Eisen noch insbesondere Zink widerstehen würden.

Kobalt rostet nicht, auch Nickel nicht, was seine Verwendung als Schmuck und Ziermetall anstatt des billigeren Eisens bedingt, das oft galvanisch deshalb mit einer Vernicklung überzogen wird. Als Zusatz zum Schmiedeeisen und Stahl bewirkt es leichtere Verarbeitung und größere Elastizität; mit Chrom zusammen erhöht es die Härte der Panzerplatten beträchtlich. Die schöne Nickelfarbe tritt überdies in Legierungen stark hervor, so daß selbst 75% Kupfer (in den deutschen Nickelmünzen) sie nicht beeinträchtigen.

Eine gemeinsame Reaktion beider Metalle, des Eisens und Nickels, ist die Carbonyl. Bildung der Carbonyle mit Kohlenoxyd. Das Eisencarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entsteht aus den Komponenten nur sehr langsam als flüchtige Verbindung. Es bildet sich daher dauernd im Leuchtgas durch die eisernen Leitungsröhren und schwächt allmählich durch den auf den Glühkörpern des Auerlichts gebildeten Eisenoxydüberzug deren Leuchtkraft.

Von der Bildung des gasförmigen Nickelcarbonyls $\text{Ni}(\text{CO})_4$, das sich mit genügender Geschwindigkeit schon bei 30° bildet und oberhalb 60° wieder in seine Komponenten dissoziiert, hatte man die leichte Ausbeutung von Erzen mit geringen Nickelmengen erhofft. Doch zersetzt sich Kohlenoxyd unterhalb 1000° als die unbeständige Mittelstufe in die Seitenstufen Kohle und Kohlendioxyd: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$, wobei für jede Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht herrscht, das unterhalb 400° zur quantitativen Zersetzung führt, soweit die bei niedriger Temperatur herrschende geringe Geschwindigkeit sich genügend beschleunigen läßt. Nickel ist nun leider ein Katalysator, der dies bewirkt, so daß ein großer Teil des angewandten Kohlenoxyds bei diesem Prozeß ungenutzt zersetzt, der Prozeß dadurch technisch unmöglich wird.

Literatur.

Die Zeitschrift für anorganische Chemie, begründet von KRÜSS, ist seit 1892 (Leipzig und Hamburg) die äußere Zusammenfassung anorganisch-chemischer Forschung, deren Abhandlungen aber sich ebenso sehr zerstreut in anderen Zeitschriften finden, besonders in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin, in der Zeitschrift für Elektrochemie, Halle, für physikalische Chemie, Leipzig, dem Journal für praktische Chemie und in LIEBIGS Annalen, der Zeitschr. f. angew. Chemie, ebenfalls in Leipzig, der Zeitschrift für Kolloidchemie in Dresden und der Chemikerzeitung in Cöthen. Analytisch-chemische Abhandlungen finden sich in FRESENIUS' Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden.

Große vielbändige Handbücher für anorganische Chemie, wie das von GMEIN-KRAUT, in 7. Auflage seit 1907 neu herausgegeben von FRIEDHEIM und später von PETERS, oder das von DAMMER, ergänzt bis zum Jahre 1902, oder das noch unvollendete von ABEGG und AUERBACH seit 1905, sammeln die Literatur, da umfassende Lehrbücher, wie die ältern von BERZELIUS, in letzter Auflage 1844, ROSCOE-SCHORLEMMER 1885—1901 und GRAHAM-OTTO-MICHAELIS, 1885 bis 1889, doch nicht das Riesenmaterial einheitlich mehr zu vermitteln vermögen. Ein zusammenfassendes Lexikon der anorganischen Verbindungen von HOFFMANN ist zurzeit im Erscheinen begriffen und will als Nachschlageregister die Auffindung auch der komplizierten Verbindungen erleichtern, wie das für die organischen Verbindungen ein analoges Lexikon von M. M. RICHTER tut.

Kürzere ausgezeichnete Lehrbücher sind: die Grundlinien der anorganischen Chemie von WILH. OSTWALD in dritter Auflage von 1912, das von A. F. HOLLEMAN in zehnter Auflage von 1912, das von E. ERDMANN in fünfter Auflage 1910, eines von RAMSAY von 1906, von A. SMITH-STERN in zweiter Auflage von 1912 oder das von V. v. RICHTER von 1910.

Die analytische Chemie wird gelehrt durch die alten klassischen ausführlichen Lehrbücher von HEINRICH ROSE, ergänzt von FINKENER und das von R. FRESENIUS, auch durch die Lehrbücher der Mineralanalyse von FR. WÖHLER und RAMMELSBERG, sowie das der Maßanalyse von MOHR. Modern sind die analytischen Lehrbücher von CLASSEN, besonders aber das vielbenutzte von TREADWELL, das in regelmäßiger Neuausgabe erscheint. Dazu kommen analytische Monographien, herausgegeben von MARGOSCHES, mit Zusammenfassungen großer Gebiete. Als Referatenblatt für die reichliche periodische Literatur experimenteller Forschung wirkt hier wie für die gesamte Chemie das Chemische Zentralblatt, Berlin, mit jährlich vier dicken Bänden.