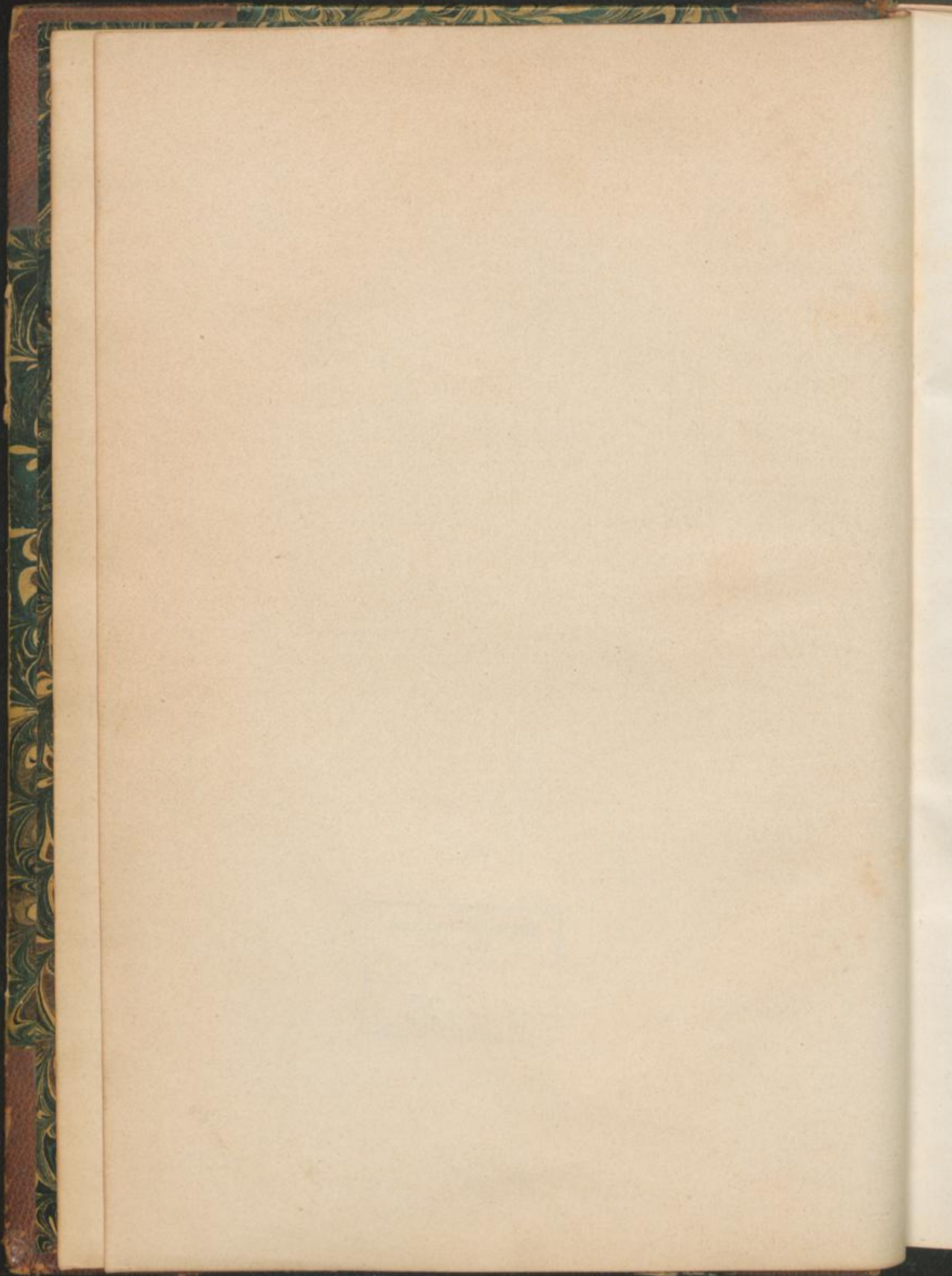
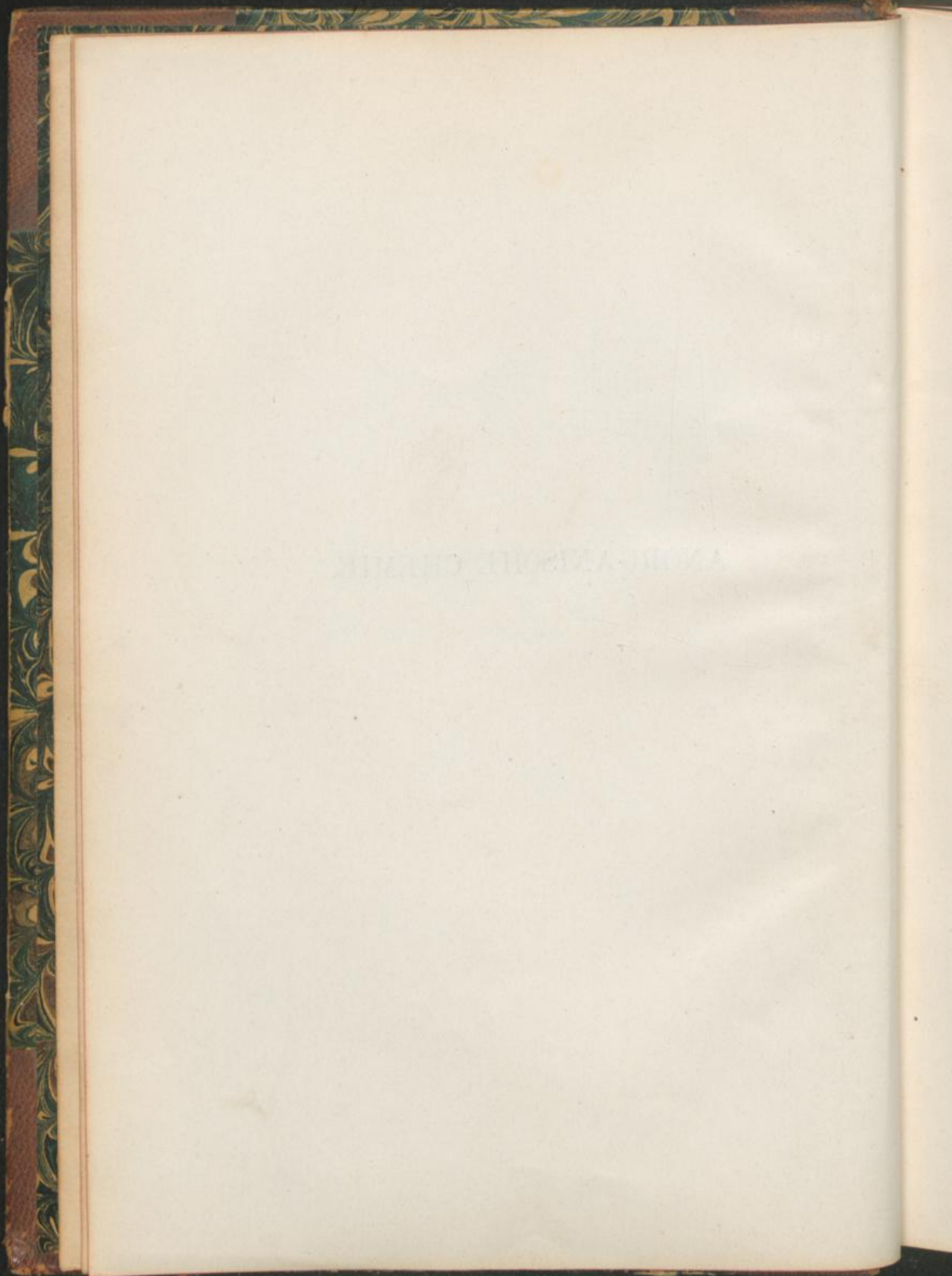


UNIVERSITÄTS- und
Landesbibliothek
Düsseldorf
V 4175



ANORGANISCHE CHEMIE.



KURZES LEHRBUCH DER CHEMIE.

ANORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. F. KRAFFT

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU HEIDELBERG.

MIT ZAHLREICHEN HOLZSCHNITTEN UND 1 SPECTRALTAFEL.

DRITTE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

DV 4184³

LEIPZIG UND WIEN.

FRANZ DEUTICKE.

1898.

ANORGANISCHE CHEMIE

Dr. W. KRANTZ

Lehrbuch der anorganischen Chemie

1. Band: Allgemeines, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium, Quecksilber, Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Quecksilber, Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Quecksilber, Blei, Zinn

2. Band: Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Quecksilber, Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Quecksilber, Blei, Zinn

Verlag von W. Krantz

Verlags-Nr. 575.

Vorwort zur ersten Auflage.

Obwohl die Naturwissenschaften während des verflossenen Jahrhunderts Fortschritte gemacht haben, die sich mit denen aller früheren Zeiten messen können, ist unsere Kenntniss vom Wesen der Erscheinungen in mancher Richtung noch recht unvollständig. In Folge dessen kann die Bedeutung leitender Theorien stets nur eine sachlich wie zeitlich begrenzte sein. Wenn aber eine Hypothese sich als vielseitig und fruchtbar erwiesen hat, so lässt sie sich schliesslich auch noch, nachdem die Bereicherung der thatsächlichen Kenntnisse eine Erweiterung der theoretischen Anschauungen veranlasst hat, in das erneute Lehrgebäude in nutzbringender Form einfügen. Hat sich diese Erscheinung des Oeffteren in einer Discipin wiederholt, so darf man füglich von einer gesunden Entwicklung derselben sprechen.

Dank dem richtigen Urtheil einer namhaften Reihe von Forschern ist das auch für die Chemie während eines nun schon beträchtlichen Zeitraumes der Fall. Neuerdings finden wir im periodischen oder natürlichen System der chemischen Elemente die elektrochemischen Ansichten von Berzelius mit ihrer Nachfolgerin, der Gerhardt'schen Typentheorie und der daraus abgeleiteten Valenzlehre in innigster Weise vereinigt. Freilich haben einzelne Behauptungen beider Theorien modificirt werden müssen, aber das neue System, dem Niemand mehr die gebührende Anerkennung versagt, bietet darum dem Lehrenden wie dem Lernenden nicht minder sichere Gewähr einer stetigen Fortentwicklung der chemischen Wissenschaft für eine absehbare Zukunft.

Durch die hervorragenden Leistungen, welche die organische Chemie in den letzten Decennien der Valenz- und Structurlehre zu verdanken hat, gewann dieser Wissenszweig eine ganz besondere Bedeutung und stellt derselbe auch weiterhin die Lösung wichtiger Probleme in bestimmter Aussicht. Die alleinige Führung des gesammten Fachs gehört jedoch heutigen Tages der organischen Chemie nicht mehr an; man kann es aber nur als eine völlig sachgemässe Erweiterung der chemischen Wissenschaft betrachten, wenn diese Aufgabe in etwas gleichmässigerer Weise vertheilt worden ist. Anorganische und organische Chemie können nicht mehr indifferent neben einander fortbestehen, sondern müssen sich wechselseitig anregen und unterstützen. Schon beim chemischen Unterricht, der ja auch die Basis für die weitere Forschung abzugeben hat, soll das nach Möglichkeit geschehen. Gerne habe ich daher meinen Plan, ein kurzes Lehrbuch der organischen Chemie zu schreiben, durch äussere Umstände angeregt, auf die anorganische Chemie ausgedehnt. Die

Gesichtspunkte, welche mich bei dem Unternehmen geleitet haben, ergeben und rechtfertigen sich, wie ich hoffe, mit diesen wenigen Bemerkungen zur Genüge.

Ueber die äussere Form der Arbeit sei gleichfalls in Kürze nur Folgendes gesagt. Wie das Experiment den am Ausbau der Naturwissenschaften Betheiligten ganz unentbehrlich ist, erscheint nichts so geeignet, auch den Lernenden rasch in das Verständniss chemischer Vorgänge einzuführen, als der mit Geschick angestellte Vorlesungsversuch. Man muss die grundlegenden Thatsachen in reiner Form und von störenden Umständen möglichst wenig beeinflusst gesehen haben, ehe man die theoretischen Erörterungen erfassen kann, welche dazu dienen, den Zusammenhang zwischen den ersteren herzustellen und neue Gebiete zu erschliessen. Ein solcher Versuch ist mitunter lehrreicher, als seitenlange Deductionen. Das geschriebene Wort ist aber oft nicht im Stande, den Vorlesungsversuch in seinen wechselnden Phasen und mit seinen Nebenumständen so zu beschreiben, dass hierdurch die directe Anschauung völlig ersetzt wird. Ein Lehrbuch, das nicht ausschliesslich das Ziel verfolgt, als Repetitorium der Experimentalvorlesung zu dienen, das vielmehr auch noch ergänzen, weiter anregen und nöthigenfalls dem Selbststudium dienen soll, kann daher sehr wohl von der eingehenden Beschreibung derartiger Experimente Abstand nehmen. Dadurch wird Raum gewonnen und die Aufmerksamkeit des Lesers nicht unnöthig ermüdet. Andererseits ist aber der chemische Process, wie er den Zwecken der Praxis dienstbar gemacht wird, im Princip für einen Jeden kaum schwerer zu verfolgen, als ein Vorlesungsversuch, den man eben nicht sieht, sondern nur beschrieben findet. Daher erschien es mir zweckmässig, in dem Bande, der die anorganische Chemie behandelt, die einzelnen Abschnitte mit dem Hinweiss auf die wichtigeren Methoden der chemischen Fabrication zu vervollständigen. Hierdurch gewinnt der Anfänger in der Chemie, wie auch der Studirende verwandter Fächer wenigstens in Umrissen ein Bild von den Leistungen der chemischen Grossindustrie. Aber auch dem Fortgeschritteneren dürfte der Versuch, in einem kürzeren Lehrbuch die stete Wechselwirkung zwischen Theorie und Praxis mehr zu bertücksichtigen als dieses gewöhnlich geschieht, nicht unwillkommen sein. Diese Behandlung des Lehrstoffes ist endlich vom historischen Standpunkte aus eine wohl-berechtigte, weil die meisten neueren Fortschritte des chemischen Wissens und Könnens sich auf den innigen Zusammenhang beider Richtungen zurückführen lassen. Es schien deshalb auch angezeigt, den geschichtlichen Daten eine fortwährende Aufmerksamkeit zu widmen und dieses war um so leichter, als ja die classischen Arbeiten von H. Kopp nach dieser Seite eine ebenso reichhaltige als zuverlässige Quelle darbieten.

Heidelberg, im Mai 1891.

F. Krafft.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die günstige Aufnahme dieses Lehrbuchs in weiteren Kreisen hat dem Verfasser gezeigt, dass sein Bestreben, die Fülle der chemischen Erscheinungen und deren Erklärung in möglichst gedrängter Form und nach einem von dem Herkömmlichen etwas abweichenden Plane darzulegen, von Erfolg begleitet war. Darüber freilich kann kein Zweifel mehr obwalten: eine reine deductive Behandlung der chemischen Lehre und Forschung wird erst dann möglich sein, wenn einmal das jetzt anscheinend noch entfernte Ziel der Chemie, die experimentelle Begründung und Ausnutzung des periodischen Systems der Elemente, erreicht sein wird. Bis dahin kann dem Lernenden der Ueberblick über eine grössere Anzahl von Thatsachen Anfangs niemals leicht werden, solange er noch nicht ausreichende Kenntniss auch von den schon jetzt so Manches überraschend einfach erklärenden Theorien erlangt hat; diese letzteren aber bauen sich ihrerseits in logischer und überzeugender Form erst auf einer Reihe von Beobachtungen auf. Dieses wechselseitige Verhältniss von Thatsachen und den zu ihrer Feststellung dienenden Methoden einerseits, von Theorien und der Art ihrer Ableitung aus dem Beobachtungsmaterial andererseits lässt sich nun am leichtesten — statt an der Gesamtheit des Systems, dessen empirische Entwicklung dann zunächst nothwendig wäre — an einem passend aus dem System herausgenommenen, kleineren und daher für Jeden übersichtlichen Kerne entwickeln. Diesen Kern bilden nach längeren Erfahrungen des Verfassers am natürlichsten die vier Organogene: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, also diejenigen Elemente, die mit ihren wechselseitigen Verbindungen seit einem Jahrhundert den Ausgangspunkt für die wichtigsten Entdeckungen und Theorien gebildet haben. Ihr Studium genügt zu einer auch dem Anfänger leicht verständlichen Entwicklung der wichtigsten Grundgesetze und der daraus abgeleiteten Theorie von den Atomen und Moleculen. Einmal mit diesen Fundamentallehren vertraut, wird ein Jeder im Stande sein, sich rasch den vollständigen Ueberblick zu verschaffen über das periodische System — die theoretisch wichtigste Errungenschaft der letzten Decennien und das grösste Forschungsproblem für eine absehbare Zukunft. Zur Begründung des weiteren Ganges, in welchem an passenden Stellen, zugleich als Ruhepunkte für den Leser, die übrigen wichtigsten Methoden und Detailhypothesen eingeschaltet sind, sei auf die auch in dieser Auflage wiederholten Ausführungen auf S. 130 verwiesen.

Im Einzelnen wurden manche Abschnitte des Buches einer sachgemässen Neubearbeitung unterworfen, die Entdeckungen der letzten Zeit möglichst berücksichtigt und dabei stets die im Obigen dargelegten Grundsätze thunlichst durchgeführt.

Heidelberg, im September 1895.

F. Kraft.

Vorwort zur dritten Auflage.

Der kurze Zeitraum seit Erscheinen der zweiten Auflage dieses Buchs hat für die anorganische Chemie werthvolle Beobachtungen auf den Gebieten sehr hoher und tiefer Temperaturen gebracht. Die elektrischen Schmelzöfen wurden zur Ausführung von Reactionen bei früher unbekanntem Hitzegraden benutzt; das mit ihrer Hilfe leicht zugängliche Acetylen erscheint ebenfalls zur Erzeugung von Wärme sehr geeignet. Die Abkühlung, welche comprimirt Gase durch plötzliche Entspannung erleiden, genügt, um flüssige Luft in so grossen Mengen zu bereiten, dass ihrer wissenschaftlichen Benutzung nichts mehr im Wege steht und man bereits die Gewinnung technisch reinen Sauerstoffs, aus der verflüssigten Luft, für praktische Zwecke geplant hat. Einzig das in mehrfacher Hinsicht noch räthselhafte Helium hat bisher den Versuchen zur Condensation widerstanden.

Von welchem Nutzen eine möglichst vollkommene Reinigung aller gasförmigen Substanzen durch den flüssigen Zustand hindurch werden dürfte, zeigen auch die grossen Schwierigkeiten, die einer ganz scharfen Feststellung des Atomgewichtsverhältnisses zwischen Wasserstoff und Sauerstoff im Wege stehen. Indessen ist es nach den neuesten sorgfältigen Untersuchungen zweifellos, dass das bisherige, auf die Wasserstoffeinheit bezogene Atomgewicht, 15·96, für Sauerstoff durch die Zahl 15·88, als dem Mittelwerth zahlreicher, gut übereinstimmender Resultate, ersetzt werden muss; dies hat aber eine beträchtliche Verschiebung sämmtlicher höheren, vom Sauerstoff abhängigen Atomgewichte zur Folge. Solange man nun noch nicht bestimmt annehmen kann, dass der Werth 15·88 ein ganz endgültiger ist, empfiehlt es sich, statt des Verhältnisses $H : O = 1 : 15·88$, der Berechnung der übrigen Atomgewichte dasjenige $1.008 : 16.00$ zu Grunde zu legen, indem man hiermit dem Sauerstoff übereinkunftsgemäss den unveränderlichen Werth 16.00 gibt; auf solche Weise bleibt die lange Reihe der höheren Atomgewichte, die zudem experimentell grossentheils aus Sauerstoffverbindungen abgeleitet wurde, vor störenden Schwankungen bewahrt. Den auf $O = 16$ bezogenen Atomgewichten wurde daher in dieser neuen Auflage, nachdem doch die auf $O = 15·96$ berechneten Zahlen wegfallen mussten, der Vorzug eingeräumt; auf der Tabelle S. 9 findet man aber auch die auf die bisher übliche Wasserstoffeinheit bezogenen neuen Werthe.

Argon und Helium wurden fortgesetzt namentlich mit Hilfe des Spectroscops untersucht und zeigen, dass neben den weitreichenden und schwierigen Problemen des periodischen Systems noch andere existiren, die vielleicht dazu bestimmt sind, die Beantwortung der ersteren mit vorzubereiten.

Heidelberg, im September 1897.

F. Krafft.

Inhalt.

Einleitung. Bedeutung der Naturforschung. Aufgaben der Mechanik 1. Beziehungen zwischen Mechanik und Physik. Physikalische Erscheinungen als vorübergehende Wirkung 2. Chemische Prozesse erfolgen unter dauernder Aenderung der Zusammensetzung 4. Experimentalchemie 5. Unveränderlichkeit der Masse bei chemischen Umwandlungen. Zeitalter der pneumatischen Chemie 6. Die letzten Spaltungsproducte durch chemische Prozesse: Grundstoffe oder Elemente 7. Vorläufiges über Elementaratome und ihre Zusammenlagerung zu Moleculen. Chemische Gleichungen 8. Anorganische und organische Chemie. Tabellarische Uebersicht der Elemente 9.

1. Sauerstoff 10. Verbrennung und Oxydation 13. Aufsammeln der Gase 14. Ozon oder activer Sauerstoff 15. Säuren, Basen, Salze 17.

2. Wasserstoff 19. Gasentwicklungsapparate, Reinigen und Trocknen von Wasserstoff 22. Diffusion 24. Wasser 24. Analyse und Synthese des Wassers 26. Physikalische Eigenschaften des Wassers 31. Auftreten und Beschaffenheit des natürlichen Wassers 35. Wärmeentwicklung durch chemische Prozesse 38. Wasserstoffsuperoxyd 41. Reactionen des Wasserstoffsuperoxyds 43.

3. Stickstoff 44. Atmosphärische Luft 46. Bestandtheile der Luft 48. Argon 52. Helium 53. Gasmessen und Gasanalyse 54. Kritische Temperatur und Verflüssigung der Gase 57. Ammoniak 61. Kälteerzeugung 65. Hydroxylamin 66. Hydrazin 67. Azoimid 68. Oxyde und Oxyensäuren des Stickstoffs 68. Salpetersäure 69. Salpetersäureanhydrid 73. Stickstofftetroxyd 74. Salpetrige Säure 75. Stickoxyd 77. Stickoxydul 78. Untersalpetrige Säure 80.

Atomistische Theorie. Atom und Molecul 80. Constante Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Multiple Proportionen 82. Volumregelmässigkeiten für Gase 85. Avogadro'sches Gesetz 86. Dampfdichte- und Moleculargewichtsbestimmung 87. Atomgewichtsbestimmung 89.

4. Kohlenstoff 92. Kohlenoxyd 94. Kohlendioxyd 96. Kohlenwasserstoffe 102. Metallcarbide 104. Cyanverbindungen 105. Die Flamme 106. Verbrennungswärme. Verbrennungstemperatur 110. Acetylenflamme 111. Entzündungstemperatur 112. Dissociationserscheinungen 113. Vorbedingungen chemischer Prozesse 115.

Natürliches oder periodisches System der chemischen Elemente 116. Anordnung der chemischen Elemente für deren Einzelstudium 130.

5. Fluor 131. Fluorwasserstoff 132.

6. Chlor 134. Chlorwasserstoff 139. Oxyde und Oxyensäuren des Chlors 143. Chlormonoxyd 143. Unterchlorige Säure 144. Chlorperoxyd 145. Chlorige Säure 146. Chlorsäure 147. Ueberchlorsäure 148. Chlorstickstoff 149. Nitrosylchlorid 150. Chlorkohlenstoffe. Kohlenoxychlorid 151.

7. Brom 152. Bromwasserstoff 154. Oxy Säuren des Broms 156.
8. Jod 157. Jodwasserstoff 159. Oxy Säuren des Jods 161. Jodsäure 162. Ueberjodsäure 163.
Allgemeines über die Halogengruppe 164.
9. Schwefel 166. Schwefelwasserstoff 171. Wasserstoffpersulfid 173. Oxyde und Oxy Säuren des Schwefels 174. Schwefeldioxyd 174. Schweflige Säure 178. Schwefelsäure 179. Schwefelsäureanhydrid 186. Pyroschwefelsäure 187. Schwefelheptoxyd. Uberschwefelsäure 188. Constitution der Schwefelsäuren 189. Unterschweifige Säure 191. Polythionsäuren 192. Nitrosulfonsäure 193. Amidartige Derivate der Schwefelsäure 194. Sulfurylchlorid 195. Chlorsulfonsäure 196. Schwefelkohlenstoff 196. Kohlenoxysulfid 197. Chlorschwefel 198.
10. Selen 199. — 11. Tellur 202.
Allgemeines über die Sauerstoffgruppe 204.
Krystallformen fester Körper 205. Isomorphismus. Dimorphismus 214.
12. Phosphor 216. Farbloser Phosphor 217. Rother Phosphor 220. Phosphorwasserstoffe 221. Oxyde und Oxy Säuren des Phosphors 224. Unterphosphorige Säure 225. Phosphorige Säure 226. Phosphorsäure 227. Aequivalenz, Basicität, Säurigkeit 230. Phosphorhalogenide 232. Phosphorstickstoffverbindungen 235. Phosphorsulfide 236.
13. Arsen 237. Arsenwasserstoff 238. Oxyde und Oxy Säuren des Arsens 240. Arsen-trioxyd 240. Arsensäure 242. Arsenhalogenide 242. Arsensulfide 243.
14. Antimon 244. Antimonwasserstoff 245. Oxyde und Oxy Säuren des Antimons 246. Antimonsäure 247. Antimonhalogenide 248. Antimonsulfide 249.
15. Wismuth 250. Wismuthverbindungen 252.
Allgemeines über die Stickstoffgruppe 254.
16. Silicium 256. Siliciumwasserstoff 257. Siliciumdioxyd 258. Kieselsäure 260. Silicate 262. Gewichtsbestimmung anorganischer Substanzen 265. Siliciumhalogenverbindungen 266. Siliciumdisulfid, Siliciumnitrid, Carborandum 269. Elektrische Schmelzöfen 270.
17. Germanium 271.
18. Zinn 274. Zinnoxide 275. Zinnhalogenide 277. Zinnsalze 278. Zinnsulfide 279.
19. Blei 280. Bleioxyde 281. Bleihalogenide 283. Bleisalze 283. Bleisulfid 284.
Allgemeines über die Kohlenstoffgruppe 285.
20. Bor 286. Borwasserstoff. Borsäure 287. Borhalogenide 288. Borcarbid 289.
21. Aluminium 290. Thonerde 292. Aluminiumhalogenide 295. Aluminiumsalze 296. Thonerdesilicate. Porzellan 298. Aluminiumcarbid 300.
22. Gallium 301. 23. Indium 302. 24. Thallium 304. Thalliumverbindungen 305.
Allgemeines über die Aluminiumgruppe 307.
25. Beryllium 308. 26. Magnesium 309. Magnesiumsalze 311. Magnesiumnitrid 314.
27. Zink 314. Zinkoxyd 315. Zinksalze 316. 28. Cadmium 317.
29. Quecksilber 318. Amalgame 320. Quecksilberoxyde 320. Quecksilberhalogenverbindungen 321. Quecksilbersalze 322. Zinnober 323.
Allgemeines über die Magnesiumgruppe 324.

Spectralanalyse 325.

30. Lithium 331.

31. Natrium 333. Natriumoxyde 335. Volumetrische Analyse 337. Natriumhalogenide. Kochsalz 337. Natronsalpeter 339. Soda 340. Leblancverfahren 341. Natriumbicarbonat. Ammoniak soda 344. Elektrolytische Soda 345. Natriumsulfat. Natriumhyposulfit 346. Natriumphosphate 347. Natriumsilicat. Borax 348. Natriumsulfide 348.

32. Kupfer 349. Legirungen. Bronze, Messing, Neusilber 351. Kupferoxyde 353. Kupferhalogenide 354. Kupfersalze 355. Kupfersulfide 356.

33. Silber 357. Silberoxyd 359. Chlorsilber 360. Silbersalze 362.

34. Gold 363. Goldoxyd. Goldsalze 365.

Allgemeines über die Natriumgruppe 367.

Lösungen 368. Auflösung und Aufschliessung 368. Wärmetönungen beim Lösungsprocess 369. Hydrolytische Spaltung 370. Gefrierpunkterniedrigung 371. Siedepunkterhöhung 372. Lösung unter hydrolytischer Spaltung 372. Mischung von Flüssigkeiten 373. Absorption von Gasen 373. Elektrolyse der Salze 374.

Eisengruppe 376.

35. Eisen. 377. Metallurgie des Eisens 379. Eisenoxyde 385. Eisenhalogenide 388. Eisencyanverbindungen 389. Eisensalze 391. Eisensulfide 393.

36. Nickel 395. Nickeloxyde 396. Nickelhalogenide 397. Nickelsalze 397.

37. Kobalt 399. Kobaltoxyde. Kobalthalogenide 400. Kobaltsalze 401.

Platinmetalle 402.

38. Ruthenium 403. 39. Osmium 404. 40. Rhodium 405.

41. Iridium 406. 42. Palladium 407. 43. Platin 408.

Mangangruppe 412.

44. Mangan 413. Manganoxyde 414. Mangansalze 417. Manganate 419. Permanganate 419.

45. Samarium 421.

Chromgruppe 421.

46. Chrom 422. Chromoxyde 423. Chromsalze 426. Chromate 426.

47. Molybdän 429. 48. Wolfram 431. 49. Uran 432.

Vanadingruppe 435.

50. Vanadin 435. 51. Niob 436. 52. Didym (Neodym und Praseodym) 437.

53. Erbium 438. 54. Tantal 438.

Titangruppe 438.

55. Titan 439. 56. Zirconium 441. Gasglühlicht 441. 57. Cerium 442.

58. Thorium 443.

Seltener Erdmetalle 444.

59. Scandium 445. 60. Yttrium 445. 61. Lanthan 445. 62. Ytterbium 446.

Alkalische Erdmetalle 446.

63. Calcium 448. Aetzkalk 449. Chlorcalcium 452. Kalksalze 453. Calciumphosphat 454.
Calciumcarbonat 455. Glas 456. Schwefelcalcium 459.

64. Strontium 461. 65. Baryum 463. Baryumoxyde 464. Barytsalze 465.

Alkalimetalle 466.

66. Kalium 467. Aetzkali 469. Kaliumsalze 472. Kalisalpeter 472. Kaliumchlorat 473.
Pottasche 474. Kaliumsulfid 476.

Ammoniumsalze 477.

Chemische Verwandtschaft 481. Umsetzungen der Salze 482.

67. Rubidium 484. 68. Caesium 485.

Einleitung.

Wohin wir unseren Blick auch wenden, überall begegnet uns ein beständiger Kreislauf der Erscheinungen, ein unaufhörliches Werden und Vergehen der uns umgebenden körperlichen Welt. Die regelmässigen Bahnen der Sonne und des Mondes, der Planeten und der Sterne haben seit jeher den denkenden Menschen in hohem Grade beschäftigt. Die Neubildung glänzender Krystalle in der kaum erstarrten Lava der Vulcane, wie andererseits die langsame Zersetzung der festesten Urgesteine unter dem Einflusse der atmosphärischen Agentien, die periodisch stets wiederkehrenden und die in abgeschlossener Form stattfindenden Veränderungen, denen jeder pflanzliche oder thierische Organismus unterliegt — dieses alles und noch manches ähnliche sind Vorgänge, deren tieferes Verständniss die allergrösste Bedeutung für uns hat.

Erst in der Neuzeit ist man der Erforschung von derartigen Fragen in erfolgreicher Weise näher getreten, geleitet von dem klaren Bewusstsein, dass man die natürlichen Vorgänge ihrem inneren Wesen nach möglichst genau ergründen müsse, um sie mit Vortheil auszunützen oder ihnen die gerade erwünschte Richtung geben zu können.

Am offensten der Beobachtung zugänglich und daher auch schon vor Jahrhunderten zuerst eingehender studirt sind diejenigen Erscheinungen, welche durch Bewegung grösserer Massen hervorgerufen werden. Dahin gehören nicht nur die von den Gestirnen beschriebenen Bahnen, sondern auch die Bewegung der Erde im Raume, sowie die Ortsänderungen fester Körper an der Erdoberfläche — wie das Fallen eines Gegenstandes, das Schwingen eines Pendels, das Rollen einer Kugel; desgleichen das Fliessen und die Wellenbewegung des Wassers, oder die Strömungen in der Atmosphäre, wie sie durch das Wechseln der Windrichtung oder die Stärke der Winde zur Wahrnehmung gelangen. Es bedeutete nicht weniger denn eine vollkommen neue Aera in der Geschichte der Menschheit, als die Gesetze aller dieser Erscheinungen durch Galilei (1564–1641) und seine Schüler und Zeitgenossen klar erkannt wurden. Die Lehre vom Gleichgewicht und den Bewegungen der Körper, sowohl derjenigen auf der Erde, wie auch dieser selbst und der übrigen Himmelskörper, nennt man **Mechanik**.

Die auffallende Stetigkeit und Regelmässigkeit dieser Bewegungen findet ihre Erklärung in einem Hauptgrundsatz der Bewegungslehre, dem „Gesetze der Trägheit oder des Beharrungsvermögens“, das zuerst von Galilei erkannt und von Newton (1642–1727) folgendermassen formulirt worden ist: „Jeder Körper verharrt in seinem Zustande der Ruhe oder der gleichförmigen Bewegung in geradliniger Bahn, so lange er nicht durch einwirkende Kräfte gezwungen wird, diesen Zustand zu

ändern.“ Die Erde beispielsweise müsste geradlinig in den Weltraum hineinstürzen, würde sie nicht durch die Schwerkraft der Sonne unaufhörlich in der alljährlich durcheilten elliptischen Bahn festgehalten und ebenso wird auch der Flug einer abgeschossenen Kugel durch den Luftwiderstand allmählich verlangsamt und durch die Anziehung der Erde von der geradlinigen Bahn abgelenkt, so dass die Kugel schliesslich zu Boden fällt. Je beträchtlicher die Kraft ist, welche einen geradlinig sich bewegenden Körper aus seiner Richtung ablenkt, um so stärker ist natürlich auch die Ablenkung selbst. Der Mond, weil er trotz seiner scheinbaren Grösse im Vergleich zur Sonne doch nur von verschwindender Masse ist, kann daher nur höchst geringe Abweichungen der Erde aus ihrer Sonnenbahn verursachen. Von der grössten Tragweite ist die Thatsache, dass eine stattfindende Bewegung in Wirklichkeit niemals verschwindet; wird ein in Bewegung befindlicher Gegenstand plötzlich aufgehalten, dann überträgt sich seine ganze Bewegung auf den hemmenden Körper. Kann sich nun dieser letztere nicht als Ganzes fortbewegen, so gerathen wenigstens seine kleinsten Theilchen in äusserst lebhaftes Schwingungen („sie erwärmen sich“) — beispielsweise der Ambos, beim Aufschlagen eines Hammers auf denselben, ein Holzstück beim Reiben durch ein anderes.

Mit diesen sehr einfachen Beispielen kommen wir auf eine gleichfalls unendliche Menge höchst auffallender Erscheinungen, die auch die Folge eigenthümlicher Bewegungen sind; allein, wie schon gesagt, erstrecken sich diese Bewegungen nur auf sehr kleine uns unsichtbare Theilchen der Körper und können daher ohne eine merkbare Ortsänderung des ganzen Körpers stattfinden. Wir nehmen deshalb in diesen Fällen die Bewegung häufig gar nicht wahr, umso deutlicher aber bemerken wir stets deren Wirkung. Allein diese Wirkung ist nur eine vorübergehende und hört auf, sobald die Ursache der Erscheinung wieder verschwindet. Unterhalb des Gefrierpunktes ist das Wasser fest und tritt als Eis oder Schnee auf; in höherer Temperatur wird es flüssig, und wenn man bedeutend stärker erhitzt, geht es in Dampfform über; bei allen diesen Umwandlungen ändert sich jedoch nur der „Aggregatzustand“ oder die Bewegungsart der kleinsten Wassertheilchen, keineswegs aber die stoffliche Beschaffenheit dieser wichtigen Substanz, denn sowie die Ursache der Eigenschaftsänderung, das Abkühlen oder die Erhitzung aufhört, bekommt man alsbald das Wasser wieder in seiner ursprünglichen Form. Manche Körper, wie Platin oder Aetzkalk, lassen sich sogar bis auf Weissglut erhitzen und strahlen ein blendend weisses Licht aus, ohne beim Wiedererkalten irgend eine bleibende Aenderung in ihren Eigenschaften zu zeigen. Eine Glocke oder eine Darmseite ertönen nur, solange die Schwingungen andauern, in die man sie versetzt hat. Eine Glasstange wird durch starkes Reiben vorübergehend elektrisch und vermag kleine Papierschnitzeln und Hollunderkügelchen anzuziehen; bald ist sie aber nicht mehr hierzu fähig und zeigt wieder ihr ursprüngliches indifferentes Verhalten. Alle derartigen Erscheinungen, bei denen der betheiligte Körper eine Veränderung seiner stofflichen Zusammensetzung nicht erfährt, gehören in das engere Gebiet der **Physik**.

Die wichtigsten neueren Fortschritte dieser Disciplin sind im Allgemeinen jünger, als die Entdeckungen auf dem Gebiete der Mechanik, und wurden durch diese letzteren vorbereitet und angeregt. Um 1650 begann die Blüthe der eigentlichen Experimentalphysik, deren mathematische Behandlung gegen 1700 einen grossen Aufschwung nahm, und die seit 1750 durch die interessantesten Entdeckungen im Bereiche der elektrischen Erscheinungen auf ganz neue Gebiete geführt wurde.

Wir sahen oben, dass die Fähigkeit eines Körpers sich vorwärts zu bewegen, oder auch seine eigene Bewegung auf andere bewegliche Gegenstände zu übertragen — welche Fähigkeit selbst Arbeit zu leisten oder andere Gegenstände zu solcher zu veranlassen, man als Energie des Körpers bezeichnet — beim Stoss oder bei der Reibung nur scheinbar verschwindet. In Wirklichkeit aber wandelt sich dann die Bewegung grösserer Massen in diejenige Art von Bewegung der für uns nicht mehr sichtbaren kleinsten Theilchen um, die wir als Wärme empfinden: die mechanische Energie wird dabei nur in eine andere Form, in thermische Energie umgesetzt. Hebt man ein Kilogrammgewicht einen Meter hoch, so leistet man damit eine Arbeit von genau gemessener und bestimmter Grösse, die man für das praktische Maasssystem als Arbeitseinheit gewählt hat, und in leicht verständlicher Abkürzung als „Meterkilogramm“ bezeichnet. Nun haben höchst sinnreiche und wichtige Versuche von Joule und Hirn dargethan, dass bei der Umwandlung von je 424 Arbeitseinheiten oder Meterkilogrammen, durch Stoss oder durch Reibung, in Wärme stets wieder genau dieselbe Wärmemenge erzeugt wird; diese Wärmemenge — die man auch einfach als „Calorie“ bezeichnet und als Einheit zum Messen beliebiger anderer Wärmemengen benutzt — ist aber im Stande, 1 Kilogramm Wasser um 1° C. zu erwärmen. Umgekehrt kann eine ebensolche Wärmemenge, wenn man sie wieder, beispielsweise mit Hilfe einer Dampfmaschine verbraucht, auch wieder eine Arbeit von 424 Meterkilogramm leisten. Diese letztere Grösse bezeichnet man daher als das „mechanische Aequivalent der Wärme“ (Robert Mayer 1842; Joule 1843).

Einmal mit dem messbaren Umsetzungsverhältniss zwischen mechanischer und thermischer Energie bekannt, hat man mit grosser Sicherheit feststellen können, dass bei noch so häufig wiederholter Umwandlung der einen dieser Bewegungs- oder Energieformen in die andere ein Verlust an Bewegung oder „Energie“ nicht im Geringsten eintritt. Zwar ist es nicht möglich gewesen, eine gegebene Wärmemenge vollständig in Arbeit umzuwandeln, da ein Theil der Wärme stets als solche wieder erhalten wird, aber die Gesamtsumme der beteiligten Energien ist vor und nach dem Prozesse genau die gleiche. Man bezeichnet diese Thatsachen in ihrem Zusammenhang als das „Gesetz von der Erhaltung der Energie“. Nachdem man die verschiedenartigsten physikalischen Bewegungsformen in einander umwandeln gelernt hatte, ist man zur Erkenntniss von der Allgemeingiltigkeit dieses Naturgesetzes gelangt.

Obwohl es nun zwischen physikalischen und chemischen Erscheinungen eine scharfe Grenze nicht gibt, so kann man doch andererseits

als Vorgänge aus dem Gebiete der **Chemie** diejenigen bezeichnen, bei welchen die Zusammensetzung der Körper eine wesentliche Veränderung erleidet. Mischt man Schwefelblumen mit Eisenfeile in einem Mörser, so erhält man ein graugrünes Pulver, anscheinend verschieden von seinen beiden Bestandtheilen. Allein schon mit Hilfe einer guten Loupe kann man sich davon überzeugen, dass hier nur ein mechanisches Gemenge vorliegt, in welchem jede der zwei pulverförmigen Substanzen mit ihren Eigenthümlichkeiten fortbesteht. Vermittelst eines Magneten lässt sich das Eisen aus dem trockenen Gemenge ausziehen, und ebenso kann man durch Uebergiessen und Umrühren mit Wasser den specifisch leichteren Schwefel, der in der überstehenden Flüssigkeit suspendirt bleibt, von den sofort wieder zu Boden sinkenden Eisentheilen durch Abschlämmen trennen. Behandelt man das Gemenge mit Schwefelkohlenstoff, dann wird der Schwefel von diesem Lösungsmittel leicht aufgenommen, und das Eisen bleibt vollkommen unverändert zurück; übergiesst man die Mischung dagegen mit wässriger Salzsäure, so verhält sie sich wie reines Eisenpulver, indem unter Auflösung des Eisens ein farb- und geruchloses, entzündliches Gas, der Wasserstoff, entweicht, bis der Rückstand nur noch aus reinen Schwefelblumen besteht.

Anders gestaltet sich das Ergebniss, wenn man das innige Gemenge von Eisenfeile (2 Gewichtstheile) mit Schwefelblumen (1 Theil) in einem Reagenzylinder durch eine Weingeist- oder Gasflamme vorsichtig erwärmt und hierauf an einer Stelle des Cylinders stark erhitzt: es erfolgt dann die chemische Vereinigung der beiden Stoffe alsbald unter lebhaftem Erglühen durch die ganze Mischung hindurch. Das dunkle, metallisch glänzende Product zeigt, nachdem man es wiederum fein zerrieben, auch unter dem stärksten Vergrößerungsglase homogene Beschaffenheit und lässt sich durch die obigen Hilfsmittel nicht mehr in Schwefel und Eisen zerlegen. Ubergiesst man es mit Salzsäure, so löst es sich nicht nur theilweise, sondern vollständig auf, indem ein farbloses, brennbares Gas entweicht; dieses Gas ist jedoch kein Wasserstoff, sondern besitzt einen äusserst unangenehmen Geruch sowie giftige Eigenschaften, und vermag aus Metallsalzlösungen schön gefärbte, charakteristische Niederschläge auszuscheiden, die man beim Durchleiten von Wasserstoffgas durch solche Lösungen nicht erhält. Diese und ähnliche Versuche zeigen, dass man es nicht mehr mit einem Gemenge von Schwefel und Eisen zu thun hat, sondern mit einer (nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen gebildeten) chemischen Verbindung beider Substanzen, dem Schwefeleisen. — Noch leichter wie mit Eisen vereinigt sich der Schwefel mit anderen Körpern, beispielsweise mit Quecksilber schon beim anhaltenden Zusammenreiben, unter Bildung schwarzen „Schwefelquecksilbers,“ welches beim starken Erhitzen unter Luftabschluss in ein Sublimat von den Eigenschaften des Zinnobers übergeht.

Bei gelindem Erwärmen von Braunstein mit starker wässriger Salzsäure entwickelt sich ein grüngelbes, erstickend riechendes Gas, das Chlor, welches zu anderen Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein überaus grosses Vereinigungsbestreben hat. Wirft man dünn ausgeschlagenes Kupfer (unechtes Blattgold) oder gepulvertes Antimon

in aufrechtstehende, mit Chlorgas gefüllte Cylinder, oder fährt man ein abgetrocknetes, erbsengrosses Phosphorstückchen mittelst eines kleinen eisernen Löffels in das Gas ein: dann entzünden sich alle diese Substanzen und verbrennen mit lebhaftem Glanze, indem ihre Verbindungen mit Chlor entstehen. Bringt man das silberglänzende metallische Natrium in eine gläserne Kugelhöhle und erhitzt es, indem man einen Chlorstrom durch die Röhre hindurchleitet, so vereinigt sich das Chlor mit dem Natrium unter blendender Lichterscheinung und es bildet sich eine farblose, in Wasser lösliche Substanz, die nichts anderes ist, als künstlich dargestelltes Kochsalz. Derartige Umwandlungen, bei denen eine völlige stoffliche Aenderung der auf einander einwirkenden Substanzen erfolgt, so dass ganz neue Substanzen gebildet werden, bezeichnet man als chemische Erscheinungen oder Processe.

Rasche Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie, wie auf dem der meisten übrigen naturwissenschaftlichen Disciplinen wurden erst erzielt, als man sich nicht bloss auf die Betrachtung der Eingangs angedeuteten alltäglichen Vorgänge beschränkte, sondern die verschiedensten künstlichen Processe, nach Art der vorstehenden einfachen Beispiele, nach Belieben durch Herstellung der erforderlichen Bedingungen herbeizuführen lernte. Indem man diese Versuchsbedingungen wechseln liess, ermittelte man die näheren Umstände, von denen eine jede einzelne Erscheinung abhängt. Auf der sachgemässen Benutzung des Experimentes beruhen die Erfolge der neueren Chemie. Während man in den nun längst verflossenen Epochen der alchemischen und medicinisch-chemischen Bestrebungen Experimental-Untersuchungen lediglich angestellt hatte, um rein praktische Ziele zu erreichen, betreibt man seit Robert Boyle (1627—1691) die Chemie zunächst lediglich um ihrer selbst willen; eine weitere Frage ist es dann, wie man die gewonnenen wissenschaftlichen Ergebnisse für die mannigfachen Anforderungen des Lebens verwenden könne. Seitdem man diese beiden Gebiete, das der Theorie und das der Praxis, in sachgemässer Weise auseinander zu halten versteht, gewährt ein jedes derselben dem anderen die weitgehendste Unterstützung. Ein Lehrbuch der experimentellen Chemie hat die Aufgabe, die wichtigsten der nach beiden Richtungen gewonnenen Resultate übersichtlich und in ihrem steten Zusammenhange darzulegen sowie den Leser in die benutzten Methoden näher einzuführen.

Eine ganz besondere Art chemischer Processe vollzieht sich täglich vor unseren Augen, und hat von jeher die Aufmerksamkeit in hervorragendem Maasse erregt; es sind das die Verbrennungen vieler Substanzen an der Luft. Ein so gewohnter Anblick das Brennen einer Oellampe oder eines Stückes Kohle auch ist, so hat es doch Jahrhunderte gedauert, bis Lavoisier (1743—1794) erkannte, dass derartige Verbrennungsprocesse nichts anderes sind, als die chemische Verbindung des brennenden Körpers mit Sauerstoff. Dieses letztere Gas ist, mit seinem vierfachen Stickstoffvolum gemischt, in der atmosphärischen Luft enthalten und wurde gleichzeitig und unabhängig von Scheele und von Priestley entdeckt. Erhitzt man flüssiges metallisches Quecksilber an der Luft auf eine seinem Siedepunkte nahe-

liegende Temperatur, so geht es in festes rothes „Quecksilberoxyd“ über, indem es sich allmählich mit dem Sauerstoff der Luft vereinigt; erwärmt man dieses rothe Quecksilberoxyd nunmehr auf etwa 500°, dann zerfällt es wieder in Quecksilber und Sauerstoff zurück. Auf diesem Wege führte Priestley die zuerst bekannt gewordene Reindarstellung des Sauerstoffs am 1. August 1774 aus. Die vorstehend erwähnte richtige Erkenntniss von der Rolle des Sauerstoffs bei Verbrennungsprocessen, durch das Zusammenwirken der genannten sowie anderer Forscher um jene Zeit erlangt, bedeutet eine neue Entwicklungsphase für die Chemie und die mit ihr verwandten Wissenschaften. Ist doch der Athmungsprocess, dem der thierische Organismus die so nothwendige fortwährende Wärmezufuhr verdankt, nichts anderes als eine in der Lunge stattfindende Verbrennung durch den Luftsauerstoff.

Welches aber auch die Art des chemischen Processes sein möge, stets bleibt bei demselben, wie man seit etwas mehr als einem Jahrhundert weiss, das Gesamtgewicht der betheiligten Substanzen dasselbe. Die Masse der letzteren erleidet durch chemische Umwandlungen keinerlei Veränderung. Es reiht sich diese, die Erhaltung des Stoffes betreffende Wahrnehmung in augenscheinlichster Weise an das Grundgesetz der Mechanik und Physik, das Gesetz von der Erhaltung der Energie an.

Das „Gesetz von der Erhaltung des Stoffes“ wurde schon im Alterthum als bewiesene Wahrheit angesehen; für die Vorgänge, die sich in der Retorte des Chemikers abspielen, that es namentlich Lavoisier in überzeugender Weise mit der Hilfe der Wage dar. Aber auch für die Entstehungs- und Zerstörungsprocesses der uns umgebenden Mineralien, der Pflanzen und der Thiere, finden wir überall den nämlichen Sachverhalt. Die sorgfältigsten Untersuchungen der Neuzeit (Landolt 1893) haben den Satz, dass bei chemischen Erscheinungen die Gesamtmenge des betheiligten Stoffes unverändert erhalten bleibt, vollauf bestätigt und lassen ihn als Grundgesetz der Chemie erscheinen. Auch diejenigen Umsetzungen, die sich im grössten Maasstabe auf der Sonne vollziehen, ändern deren Masse nicht: denn ihre Anziehung auf die Planeten ist wie die Astronomie lehrt seit Jahrhunderten dieselbe.

Die oben genannte Entdeckung des Sauerstoffs war indessen nicht die einzige hervorragende ihrer Zeit, vielmehr wurde sie begleitet von der Auffindung anderer, kaum minder wichtiger gasförmiger Körper; man nennt daher auch die zweite Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts, in welcher auf Grund solcher Entdeckungen die noch jetzt gültigen Ansichten in ihren Grundzügen aufgestellt werden konnten, das Zeitalter der pneumatischen Chemie ($\pi\nu\epsilon\omicron\mu\alpha$ das Gas).

Das erste der deutlich charakterisirten und von der gewöhnlichen Luft dadurch unterschiedenen Gase war das Kohlendioxyd, von dem der Schotte Black 1757 zeigte, dass dieses specifisch schwere Gas, welches die Verbrennung nicht unterhält, sondern Flammen auslöscht und Thiere erstickt, sich mit Alkalien und mit Kalk zu festen Körpern, den kohlensauren Salzen verbindet.

Als eine gleichfalls eigenartige Luftart erkannte Cavendish 1766 den beim Uebergiessen von Eisen oder Zink mit Schwefelsäure oder

Salzsäure entweichenden Wasserstoff, der durch seine Brennbarkeit und seine grosse Leichtigkeit ausgezeichnet erscheint.

Nachdem dann 1774 der Sauerstoff aufgefunden war, erkannte man, dass die Luft im Wesentlichen ein Gemenge desselben mit dem indifferenten „Stickstoff“ ist, und vom Wasser zeigte Cavendish 1781, dass es nichts anderes ist, als eine chemische Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff. Damit verschwanden die aristotelischen Elemente (Erde, Wasser, Feuer, Luft) und mit ihnen die alchymistischen Elemente (Schwefel, Quecksilber und Salz) für immer; an ihre Stelle traten nunmehr die heutigen chemischen Elemente oder Grundstoffe.

Bei der chemischen Zerlegung der Körper stösst man nämlich stets, wie lange und in welcher Weise man dieselbe auch fortsetzen möge, auf ein und dieselbe ganz bestimmte Reihe von Stoffen, die sich mit den heutigen Hilfsmitteln nicht mehr in weitere Spaltungsproducte haben zerlegen lassen. Für jede einzelne Verbindung die Qualität und das Gewicht dieser letzten Bestandtheile festzustellen, ist die Aufgabe der chemischen Analyse. Derartige Substanzen muss man bis auf weiteres als chemische Grundstoffe oder Elemente bezeichnen; dahin gehören beispielsweise Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Chlor, Schwefel, Phosphor und sämtliche gediegenen Metalle.

Man nimmt seit Dalton (1808), wie weiter unten eingehend dargelegt werden wird, allgemein an, dass jedes dieser Elemente aus untereinander vollkommen gleichen kleinsten Theilchen, den „Atomen“, besteht. Durch Nebeneinanderlagerung solcher Atome entstehen die chemischen Verbindungen, und mit deren häufig sehr complicirtem Aufbau beschäftigt sich die chemische Synthese. In der noch jetzt gebräuchlichen Weise schrieb zuerst Berzelius diese Elementaratome abgekürzt durch Symbole, die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Benennung: den Sauerstoff (Oxygenium) setzte er = O, den Wasserstoff (Hydrogenium) = H, Stickstoff (Nitrogenium) = N, Quecksilber (Hydrargyrum) = Hg, Schwefel (Sulphur) = S. u. s. f. Um mit Hilfe solcher Formeln auch die Verbindungen symbolisch zu schreiben, setzt man einfach die in einer solchen nachweislich vorhandenen Atome neben einander: Schwefeleisen wird = FeS, Schwefelquecksilber = HgS, Quecksilberoxyd = HgO u. s. f. Derartige Zusammenlagerungen von zwei oder mehr Atomen nennt man „Molecüle“. Selbst im festen Aggregatzustand erfüllen diese Molecüle den Raum nicht vollständig, sondern sind von einander durch weite Zwischenräume getrennt. Die einzelnen Atome eines jeden Elements haben in allen ihren verschiedenen Verbindungen auf der Erdoberfläche stets dasselbe Gewicht, das man bei der ausserordentlichen Kleinheit dieser Objecte bisher zwar noch nicht in absoluter Messung, wohl aber relativ mit grosser Genauigkeit bestimmt hat. Uebereinkunftsmässig hat man nun ein für allemal jedem einzelnen Atomsymbol auch den Begriff des „Atomgewichts“ beigelegt; hierbei wurde das leichteste aller Elementaratome, das Wasserstoffatom, zur Einheit gewählt, mit der man die Gewichte der übrigen Atome vergleicht. Wenn H = 1 ist, so wird O = 15.88, S = 32, Fe = 56, Hg = 200, u. s. f. Da das Gewichtsverhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff äusserst schwierig mit voller Ge-

nauigkeit zu ermitteln ist, so hat man sich neuerdings wieder dazu entschlossen, den Werth von $O = 16,00$ zu setzen und darauf die relativen Atomgewichte aller übrigen Elemente zu beziehen; Wasserstoff wird dann nicht mehr $= 1$, sondern $= 1,008$ sein u. s. f. In gleicher Weise werden durch die Formeln der Molecüle, die Molecularformeln auch stets die „Moleculargewichte“ angegeben, welche man ohne Weiteres durch Addition der in die Verbindung aufgenommenen Atomgewichte erhält. Man kann dergestalt durch die chemischen Gleichungen nicht nur die Art eines beliebigen synthetischen oder analytischen Vorgangs, sondern auch die für denselben in Betracht kommenden Gewichtsverhältnisse mit Leichtigkeit aufschreiben oder auch, bei der Unveränderlichkeit der Atomgewichte, aus einer Gleichung für praktische Zwecke sofort berechnen. Coefficienten vor einer Formel beziehen sich auf das ganze Molecül; während solche rechts von einem Atom geschrieben, die Anzahl von gleichartigen Atomen, welche sich in dem betreffenden Molecül befinden, angeben; man schreibt beispielsweise die Spaltung des Quecksilberoxyds in metallisches Quecksilber und Sauerstoff: $2 \text{ HgO} = 2 \text{ Hg} + \text{O}_2$. Diese Gleichung besagt, dass das Quecksilberoxyd (beim Erhitzen auf Rothglut, was besonders anzugeben ist) zerfällt, indem 432 Gewichtstheile desselben 400 Theile Quecksilber und 32 Theile Sauerstoff liefern. Auffallen wird in der angegebenen Gleichung die Schreibweise für das entweichende Sauerstoffgas $= \text{O}_2$. In der That gleichen die kleinsten Theilchen vieler gasförmigen Elemente darin den zusammengesetzten Körpern, dass sie nicht aus isolirten, sondern aus zwei oder mehreren, chemisch mit einander verbundenen Atomen bestehen: die „Molecüle“ des Sauerstoffes sind $= \text{O}_2$, die des Stickstoffs (Nitrogenium) $= \text{N}_2$, des Wasserstoffs $= \text{H}_2$, des Chlors $= \text{Cl}_2$; der Quecksilberdampf besteht dagegen aus einzelnen Atomen $= \text{Hg}$. Bei chemischer Umsetzung zerfallen derartige complexe Elementarmolecüle in ihre Atome; weit schwerer und soviel man bis jetzt weiss, nur in einzelnen Fällen, erfolgt eine solche Spaltung auch unter dem Einflusse hoher Temperaturen.

Eine überraschend einfache systematische Zusammenfassung haben alle diese, im Laufe von Jahrzehnten mit grossem Arbeitsaufwand und nicht ohne zeitweilige Widersprüche ermittelten Gesetzmässigkeiten gegen das Jahr 1870 im periodischen System der chemischen Elemente gefunden, dessen eingehendere Erörterung weiter unten folgen wird.

Nachstehend sind die zur Zeit genauer bekannten 66 chemischen Elemente, sowie deren Symbole und Atomgewichte (letztere bezogen sowohl auf $H = 1,000$, wie auf $O = 16,000$), in alphabetischer Reihenfolge aufgezählt. Von den gegebenen nur wenig abweichende Atomgewichtszahlen erhält man, wenn man statt des Wasserstoffs den Sauerstoff als Einheit wählt und sein Atomgewicht abgerundet $= 16$ setzt. Von einigen weniger bekannten und theilweise noch unsicheren Elementen wird weiter unten die Rede sein.

Sämmtliche Elemente sind in der festen Erdoberfläche enthalten, und von diesen die wichtigeren durch stärkeren Druck ausgezeichnet; im Meerwasser hat man etwa 30 derselben nachweisen können; die

atmosphärische Luft enthält, abgesehen von localen Verunreinigungen, namentlich 4 Elemente: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Ein Stern * kennzeichnet ausserdem die in der Sonnenphotosphäre mit Hilfe der Spectralanalyse ermittelten Elemente; ein Kreuz † die in den Meteoriten enthaltenen und aus dem weiteren Weltraum auf die Erdoberfläche gelangten Grundstoffe.

Elemente	Sym- bol	Atomgewichte		Elemente	Sym- bol	Atomgewichte	
		H = 1	O = 16			H = 1	O = 16
†*Aluminium	Al	26.9	27.11	Niob	Nb	93.2	93.9
Antimon	Sb	119.0	119.9	Osmium	Os	189.3	190.8
Arsen	As	74.5	75.1	*Palladium	Pd	105.0	106.3
*Baryum	Ba	136.4	137.43	† Phosphor	P	30.8	31.03
*Beryllium	Be	8.98	9.05	*Platin	Pt	193.3	194.8
*Blei	Pb	205.35	206.91	Quecksilber	Hg	198.8	200.3
Bor	B	10.85	10.94	Rhodium	Rh	102.2	103.0
Brom	Br	79.35	79.96	*Rubidium	Rb	84.8	85.4
*Cadmium	Cd	111.1	112.0	*Ruthenium	Ru	100.9	101.7
*Caesium	Cs	132.0	133.0	Samarium	Sa	149.2	150.2
†*Calcium	Ca	39.7	40.0	† Sauerstoff	O	15.88	16.00
*Cer	Ce	139.2	140.3	Scandium	Sc	43.7	44.0
Chlor	Cl	35.19	35.45	† Schwefel	S	31.82	32.06
†*Chrom	Cr	51.74	52.14	Selen	Se	78.5	79.1
†*Eisen	Fe	55.60	56.02	*Silber	Ag	107.11	107.93
Fluor	Fl	18.96	19.1	† Silicium	Si	28.16	28.38
Gallium	Ga	69.6	70.1	Stickstoff	N	13.94	14.04
Germanium	Ge	71.9	72.5	*Strontium	Sr	86.96	87.62
Gold	Au	195.7	197.2	Tantal	Ta	181.1	182.5
Indium	In	113.1	114.0	Tellur	Te	124.4	125.3
*Iridium	Ir	191.5	193.0	Thallium	Tl	202.7	204.2
Jod	J	125.9	126.86	Thorium	Th	230.7	232.5
†*Kalium	K	38.83	39.1	†*Titan	Ti	47.8	48.1
†*Kobalt	Co	59.1	59.6	*Uran	U	237.6	239.4
† Kohlenstoff	C	11.91	12.00	*Vanadin	V	50.8	51.2
†*Kupfer	Cu	63.1	63.6	†*Wasserstoff	H	1.000	1.008
*Lanthan	La	137.3	138.3	*Wismuth	Bi	207.3	208.9
†*Lithium	Li	6.97	7.03	Wolfram	W	182.7	184.1
†*Magnesium	Mg	24.18	24.36	Ytterbium	Yb	172	173
†*Mangan	Mn	54.52	54.94	*Yttrium	Y	88.3	88.9
*Molybdän	Mo	95.31	95.03	*Zink	Zn	64.91	65.41
†*Natrium	Na	22.88	23.05	†*Zinn	Sn	118.2	119.1
†*Nickel	Ni	58.4	58.9	Zirconium	Zr	89.9	90.6

Die anorganische Chemie beschäftigt sich mit der Gesamtheit aller chemischen Elemente und mit ihren Verbindungen; als Ausgangsmaterial dienen ihr die verschiedenen Producte des Mineralreichs.

Die organische Chemie umfasst das wegen seiner ausserordentlichen Ausdehnung abgetrennte Gebiet der Kohlenstoffverbindungen und ihr verdankt man nähere Kunde über die Zusammensetzung des Pflanzen- und Thierkörpers; eine principielle Scheidewand zwischen diesen beiden, nur aus praktischen Gründen getrennten chemischen Disciplinen gibt es aber nicht. Ganz kurz sei für die organische Chemie hier noch bemerkt, dass sich neben dem Kohlenstoff selbst am Aufbau der Kohlenstoffverbindungen besonders noch der Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff betheiligen; man nennt daher diese 4 Elemente — die nämlich, welche sich bedeutsamer Weise in der atmosphärischen Luft vorfinden — die Organogene. Aber auch für die anorganische Chemie sind dieselben 4 Elemente von besonderer Bedeutung, und werden deshalb im Nachfolgenden der Einzelbetrachtung der übrigen Elemente vorangeschickt.

Es war bis in die neueste Zeit gebräuchlich, die chemischen Grundstoffe zum Zwecke ihrer Systematisirung in Metalle und Nichtmetalle (letztere wenig zutreffend auch „Metalloide“ genannt) einzutheilen. Die Metalle zeichnen sich durch ihren eigenthümlichen Glanz, ihre Dehnbarkeit und ein gutes Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität aus. Den Nichtmetallen gehen diese Eigenschaften mehr oder weniger ab; sie sind spröde und schlechte Leiter der Wärme und Elektrizität. Mit Sauerstoff (s. d.) bilden die Metalle basische (elektropositive), die Nichtmetalle dagegen saure (elektronegative) Oxyde. Diese Eintheilung ist unvollkommen, da eine scharfe Grenze für beide Körperclassen nicht existirt, und hat in neuerer Zeit dem periodischen oder natürlichen System der chemischen Elemente (s. o.) weichen müssen.

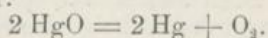
I. Sauerstoff.

$O = 16.00$ (wenn $H = 1.008$).

Der Sauerstoff ist unter allen chemischen Elementen das auf der Erde am stärksten verbreitete, denn die Hälfte vom Gewichte der gesamten Erdkruste besteht aus diesem Elemente. Gemengt mit Stickstoffgas bildet er 21 Procent der atmosphärischen Luft; in Verbindung mit Wasserstoff zu Wasser macht er von dessen Gewicht 88.81 Procent aus; in den krystallinischen Urgesteinen, aus denen die Erdkruste besteht, den Silicaten, ist er zu 45 Procent enthalten. Seine Auffindung begründete eine neue Aera der Chemie.

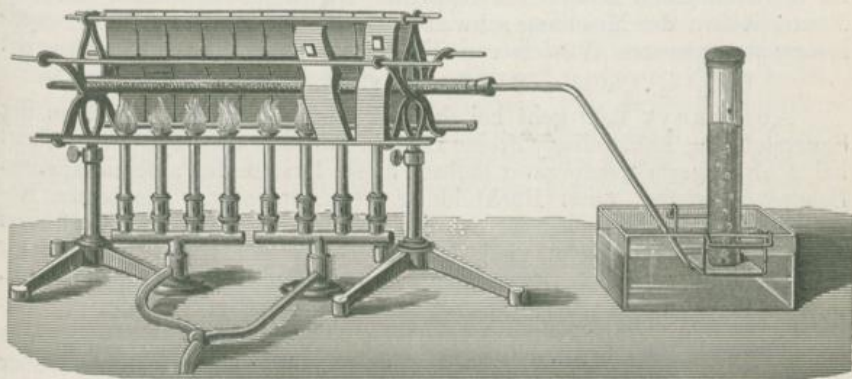
Zuerst in reinem Zustande dargestellt und damit als elementare Substanz entdeckt wurde der Sauerstoff fast gleichzeitig und unabhängig durch Scheele (dessen Versuche erst später veröffentlicht wurden) und durch Priestley, der das Gas durch starkes Erhitzen von rothem „Praecipitat“ oder Quecksilberoxyd isolirte — 1. August 1774. Um den historisch merkwürdigen Versuch, welcher zugleich die Spaltung einer chemischen Verbindung in ihre Elemente in sehr augenfälliger Weise zeigt, zu wiederholen, erhitzt man rothes Quecksilberoxyd in einem einseitig geschlossenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas.

(Fig. 1.) Bei beginnender Rothglut tritt Zerfall des Oxydes in Quecksilber und Sauerstoff ein:

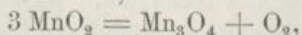


Das flüssige Quecksilber condensirt sich in den kälteren Theilen des Röhrenstücks oder in einer etwa noch eingeschalteten Vorlage während Sauerstoff als Gas entweicht und beliebig aufgesammelt werden kann. Braucht man den Sauerstoff sogleich zu irgend welchen Versuchen, dann fängt man ihn am bequemsten über Wasser in umgestülpten Glascylindern auf, die man mit Wasser gefüllt und auf die durchlöchernte Brücke einer Wasserwanne gebracht hat. Zur Darstellung von grösseren Mengen Sauerstoff ist indessen das hiervon nur 7.4 Procent enthaltende und kostspielige Quecksilberoxyd nicht geeignet.

Fig. 1.

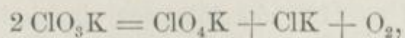


Von anderen Metalloxyden gibt namentlich Braunstein (Mangan-superoxyd) MnO_2 bei heftigem Glühen für sich allein, am bequemsten in einer schmiedeisernen Flasche, ein Drittheil seines Sauerstoffs ab:

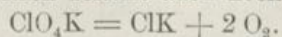


indessen dient die Zersetzung dieses und anderer Peroxyde (BaO_2 , PbO_2 , CrO_3) im Laboratorium nicht mehr zur Gewinnung des Sauerstoffs, seitdem Kaliumchlorat (chlorsaures Kali) zugänglicher geworden ist.

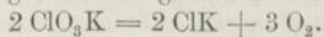
Wenn man die glasglänzenden Krystalle des Kaliumchlorats in Retorten aus schwer schmelzbarem Glase, Kupfer oder Stahl durch Erhitzen auf circa 360° schmilzt und dann noch weiter erwärmt, so entweicht unter Bildung von Kaliumperchlorat ClO_4K und Kaliumchlorid ClK , und unter Wärmeentwicklung, so dass man die Wärmezufuhr verringern muss, zunächst ein Drittheil des vorhandenen Sauerstoffs nach der Gleichung:



und beim weiteren Erhitzen zerfällt auch noch das Perchlorat:

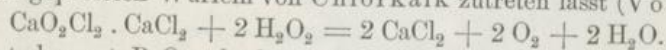


Für die vollständige Zersetzung hat man somit die Endgleichung:



Man erhält dabei 39·15 Procent vom Gewicht des Kaliumchlorats an Sauerstoff (Fig. 4). Nach Zusatz von pulverförmigem Braunstein, Kupfer- oder Eisenoxyd tritt die Spaltung des Kaliumchlorats in Kaliumchlorid und Sauerstoff schon unterhalb seiner Schmelztemperatur ein, ohne dass die zugefügten Metalloxyde eine dauernde Veränderung aufweisen. Das mit dem selten ganz reinen Braunstein gewonnene Gas lässt man zur Beseitigung von beigemengtem Kohlendioxyd und Chlor durch Kalilauge passiren. Braunstein, der mit einer grösseren Menge Kohle oder anderen oxydirbaren Substanzen verunreinigt ist, kann beim Erhitzen mit Kaliumchlorat leicht zu heftigen Explosionen führen.

Ausser dem Kaliumchlorat entwickeln auch noch andere sauerstoffhaltige Salze des Chlors, Broms und Jods mehr oder weniger leicht Sauerstoffgas. Man kann daher Sauerstoff in dem weiter unten (Fig. 8) zu beschreibenden Kipp'schen Apparat entwickeln, indem man eine (zur Neutralisation der Mischung schwach angesäuerte) Wasserstoffsuperoxydlösung zu gepressten Würfeln von Chlorkalk zutreten lässt (Volhard):



Aetzbaryt BaO geht bei dunkler Rothglut unter Aufnahme des Sauerstoffs aus kohlendioxydfreier Luft in Baryumsuperoxyd BaO₂ über: bei noch höherer Temperatur entlässt dieses letztere den aufgenommenen Sauerstoff wieder unter Rückbildung von Aetzbaryt. Die besten Resultate liefert dieses bereits in die Technik eingeführte Verfahren (Boussingault), wenn man das Superoxyd mit Hilfe comprimierter Luft gewinnt und seine Zersetzung unter vermindertem Druck, d. h. unter Absaugen des wieder austretenden Sauerstoffs vornimmt.

Auch das Bleioxyd PbO lässt sich nach Vorschlägen von Kassner in ähnlicher Weise zur Sauerstoffgewinnung benutzen, worüber das Nähere weiter unten beim Bleioxyd mitgetheilt werden wird.

Neuerdings wurde auch die flüssige Luft zur Sauerstoffgewinnung vorgeschlagen (Linde 1895), da der Stickstoff sich aus ihr rascher verflüchtigt, wie der Sauerstoff.

In den Handel kommt der Sauerstoff in Stahleylindern, die mit dem Gas unter hohem Druck (100 Atmosphären) gefüllt werden. Billige Darstellung von Sauerstoff in beliebiger Menge ist jedoch ein noch ungelöstes Problem.

Der **Sauerstoff** ist ein durchsichtiges, geruch- und geschmackloses Gas. Seine Dichte in Bezug auf Wasserstoff (= 1) beträgt 15·90, und wenn man Luft = 1 setzt, ist dieselbe 1·1015. 1 Liter Sauerstoff wiegt bei 0° und 760 mm in der Breite von 45° = 1·4290 Gramm. 1 Volum Wasser löst bei 760 mm und 0° nur 0·04114 Vol. Sauerstoff, bei 15° 0·029 Volum. — Um das Sauerstoffgas in den flüssigen Zustand überzuführen (Cailletet, Pictet — December 1877) muss man es mindestens bis auf — 119° abkühlen (die „kritische Temperatur“ des Sauerstoffs), denn bei höheren Temperaturen gelingt die Verflüssigung durch keinen noch so starken Druck; der bei der genannten tiefen Temperatur aber zur Condensation gerade erforderliche Druck wird der „kritische Druck“ genannt und beträgt 50 Atmosphären. Der Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffs liegt unter gewöhnlichem Atmo-

sphärendruck bei -182° , bei -210° ist er noch flüssig. Das spezifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs bei -182° ist 1.124. Der flüssige Sauerstoff besitzt nach Olszewski in etwas stärkeren Schichten eine deutlich hellblaue Farbe, was zweifelsohne von Einfluss auf die gleiche Farbe der atmosphärischen Luft (des „blauen Himmels“), wie auch des Wassers H_2O , ferner des Ozons O_3 , des Wasserstoffsperoxydes H_2O_2 u. s. w. ist. — Das Absorptionsspectrum des Sauerstoffs enthält die Bänder und Doppellinien der Gruppe A und B, die anscheinend auch im Sonnenspectrum auftreten.

Da der Sauerstoff derjenige Bestandtheil der Luft ist, welcher die Verbrennungs- und Oxydationsprocesse unterhält, so ist es natürlich, dass Verbrennungen aller Art in reinem Sauerstoffgase mit viel grösserer Energie erfolgen, wie in der Luft. Zur Erkennung des Sauerstoffs dient es daher, dass ein verglimmender Holzspahn sich beim Eintauchen in Sauerstoffgas, oder wenn man ihn vor eine Oeffnung hält, welcher das Gas entströmt, sofort wieder entzündet, um mit höchst intensiver Flamme weiter zu brennen. Glühende Kohle verbrennt in Sauerstoff mit hellem Licht, Schwefel mit schöner hellblauer Flamme, Phosphor unter blendender Lichterscheinung (Fig. 2), und selbst das Eisen (als Uhrfeder oder dünner Draht, den man durch ein angeheftetes glimmendes Zunderstückchen entzündet) brennt im Sauerstoffgas unter lebhaftem Funken-sprühen ab (Fig. 3).

Fig. 2.



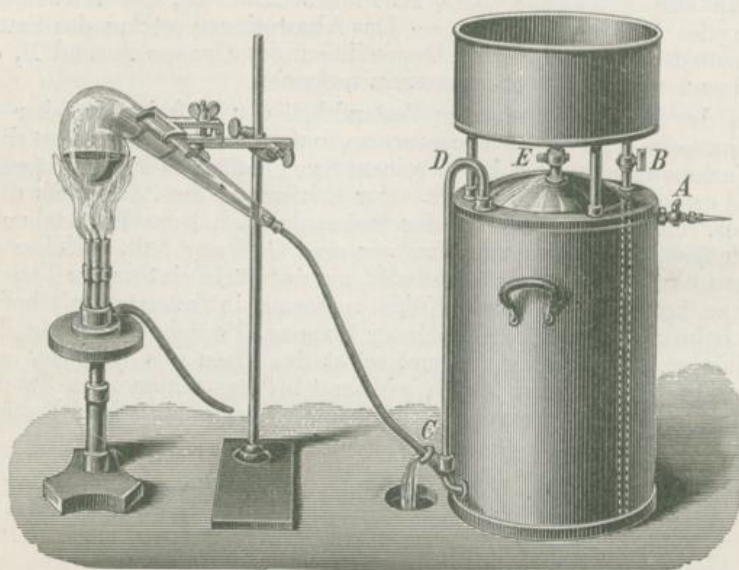
Fig. 3.



Zum Sammeln und Aufbewahren von Gasen über Wasser benutzt man in den Laboratorien gewöhnlich grosse cylindrische Behälter oder Gasometer aus Zink, Kupfer oder lackirtem Eisenblech (Fig. 4). Durch die verschraubbare, aber für die Füllung geöffnete Tubulatur *C* lässt man das sich entwickelnde Gas in den anfänglich ganz mit Wasser gefüllten Gasometer eintreten, wobei das Wasser in dem Maasse, wie es durch das Gas verdrängt wird, neben dem eingeführten Gasschlauch der Tubulatur entströmt. Man beobachtet die fortschreitende Füllung des Behälters mit Hilfe einer gläsernen Wasserstandsrohre *D*, und schraubt die Tubulatur *C* zu, nachdem das Wasser aus dem Gasometer ausgeflossen ist und derselbe statt dessen das aufgefangene Gas enthält. Um das Entnehmen beliebiger Gasmengen, in mehr oder weniger raschem Strome, zu ermöglichen, trägt der Cylinder ein oben geöffnetes, beim Gebrauch mit Wasser gefülltes Reservoir, mit welchem er namentlich durch zwei Metallröhren communicirt, in denen sich die gut eingeschliffenen Hähne *B* und *E* befinden. Die Röhre *B* reicht im Inneren des Gasometers bis auf dessen Boden und wenn man den Hahn öffnet, tritt das Wasser aus dem oberen Reservoir in den unteren Gasometer, bis sich der Druck in beiden Gefässen aus-

geglichen hat. Oeffnet man nun auch den seitlich angebrachten Gashahn *A* mehr oder weniger, so strömt das Gas aus diesem Hahne mit der gerade erwünschten Schnelligkeit aus und kann durch Schläuche oder Glasröhren an jede beliebige Stelle geleitet werden; da durch *B* fortwährend Wasser aus dem oberen Reservoir in den Gasometer nachfließt,

Fig. 4.



ist die Gasausströmung bei *A* eine continuirliche. Oeffnet man statt des Hahnes *A* denjenigen in der kurzen Verbindungsröhre *E*, so tritt das Gas aus dem unteren Behälter durch *E* in das obere Wasserreservoir und kann dort in umgestülpten Gefässen, wie in jeder Wasserwanne, aufgefangen werden.

Fig. 5.



Häufig sind die Gasometer auch aus Glas hergestellt (Fig. 5), in welchem Falle ein durchsichtiger Wasserstandszeiger überflüssig ist.

In grossem Maasstabe, in Gasfabriken u. s. w., wird ein Gas unter Glocken aufgesammelt, welche in grosse cylindrische Wasserbehälter eintauchen.

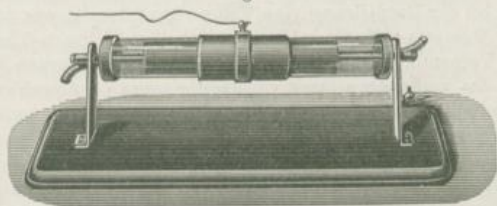
Da Wasser stets verdunstet, sind Sauerstoff und andere Gase, die mit demselben in Berührung waren, oder sich aus einer wässerigen Flüssigkeit entwickeln, stets feucht (enthalten Wasserdampf gelöst). Um feuchte Gase zu trocknen, lässt man sie durch Flaschen hindurchgehen, die wasserbindende Substanzen enthalten, wie namentlich Chlorcalcium, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, mitunter auch Aetzkali oder gebrannten Kalk. Gibt man diese Trockenmittel in verschlossene Gefässe (Exsiccatoren), dann kann man auch feuchte, feste Körper, die man ebenfalls einstellt, trocknen.

Ozon oder activer Sauerstoff, O_3 .

Während die kleinsten im Gaszustande isolirten Sauerstofftheilchen, die Molecüle, aus 2 Atomen bestehen: O_2 , kennt man noch eine „allotropische Modification“ des Sauerstoffs, das Ozon, O_3 , dessen Molecüle aus 3 Sauerstoffatomen gebildet werden. Es besitzt dieses Gas einen stechenden, an Chlorkalk erinnernden Geruch, der bereits 1785 seine Wahrnehmung durch van Marun und seit 1839 seine eigentliche Entdeckung und Benennung (von ὄζειν riechen) durch Schönbein veranlasste.

Das Ozon entsteht beim Durchschlagen elektrischer Funken durch trockenen Sauerstoff, leichter bei der stillen Entladung des Inductionsstromes in diesem Gase; ferner in kleinen Mengen als Nebenproduct bei manchen Bildungsweisen von freiem Sauerstoff, wie bei der Elektrolyse des Wassers oder bei der Abscheidung von Sauerstoff aus Kaliumpermanganat, sowie aus Baryumsuperoxyd durch Schwefelsäure; endlich bildet sich Ozon häufig aus Sauerstoff, während derselbe zu Verbrennungen oder Oxydationen verwendet wird, wie bei der langsamen Oxydation von gelbem Phosphor. Da Ozon leicht wieder in Sauerstoff übergeht, erhält man es bei diesen Entstehungsweisen nie rein, sondern stets mit einer sehr vorwiegenden Menge (mindestens 94 Proc.) Sauerstoff gemengt.

Fig. 6.



Um Ozon durch Einwirkung der sogenannten stillen elektrischen Entladung auf einen langsamen Strom gut getrockneten Sauerstoffgases zu gewinnen, lässt man das von Feuchtigkeit befreite Gas durch den Zwischenraum zwischen zwei zusammengeschobenen Glasröhren (Fig. 6) streichen, genau so wie man Wasser durch einen „Liebig'schen Kühler“ hindurchfließen lässt. Die innere wie auch die äussere Glasröhre sind mit Stanniolbelegungen versehen, deren jede mit einem der beiden Pole eines kräftigen Inductionsapparats verbunden ist; setzt man nun den letzteren in Gang, dann erfolgen die stillen Entladungen durch den Sauerstoffstrom hindurch und letzterer tritt aus der Siemens'schen Röhre theilweise ozonisiert aus. Die Ableitung des entweichenden Ozons darf nicht durch Kautschukschläuche geschehen, da diese sehr rasch angegriffen werden; weniger wirkt das Ozon auf Korkverbindungen, besonders wenn dieselben mit Siegellack überzogen sind. — Ein ozonreicher Sauerstoff entweicht, wenn man Baryumsuperoxyd oder Kaliumpermanganat in kleinen Quantitäten in kalte reine conc. Schwefelsäure einträgt. Gewöhnlicher molecularer Sauerstoff wird ozonisiert, wenn man ihn über Mangan-superoxyd oder über andere Oxyde, die beim Erhitzen ihren Sauerstoff ganz oder theilweise verlieren, unter Erwärmen hinüberleitet (Z. f. an. Ch. 10, 229); hieraus ergibt sich eine etwas grössere Widerstandsfähigkeit des Ozons, als man bisher annahm. Der aus unreinem Kaliumchlorat, oder aus demselben in Gegenwart von Braunstein entwickelte Sauerstoff riecht daher deutlich nach Ozon. — Zur Ozondarstellung kann man

auch mehrere Stunden vor dem Bedarf einige Stücke Phosphor in einen geräumigen Glasballon geben und bis zur Hälfte mit Wasser übergiessen. Hat während einiger Zeit bei einer Temperatur von 15—20° die langsame Oxydation des Phosphors stattgefunden, dann ist soviel Ozon in dem Ballon vorhanden, dass man eine Anzahl von charakteristischen Reactionen leicht mit demselben ausführen kann; gleichzeitig wird aber auch Wasserstoffsperoxyd gebildet.

Man kann annehmen, dass das Ozon O_3 durch Anlagerung der freierwerdenden isolirten O-atome an die Moleküle des gewöhnlichen Sauerstoffs O_2 entsteht; in gleicher Weise bildet sich daneben, wenn Wasser H_2O zugegen ist, das Wasserstoffsperoxyd H_2O_2 (s. d.), welches dem Ozon in den chemischen Eigenschaften gleicht.

Von den Eigenschaften des Ozons hervorzuheben ist der selbst bei grosser Verdünnung charakteristische, unangenehme Geruch, sowie die von ihm auf die Schleimhäute ausgeübte Reizung. Eine längere Schicht des Gases zeigt bläuliche Färbung. Ozon ist zuerst aus ozonisirter Luft durch einen Druck von 125 Atmosphären und eine Abkühlung auf -105° (durch flüssiges Aethylen, welches unter gewöhnlichem Druck so tief siedet und sich, wie auch eingetauchte Objecte, dabei auf diese Temperatur abkühlt) als tief indigoblaue, selbst unter Atmosphärendruck nur langsam verdampfende Flüssigkeit erhalten worden; sein Siedepunkt liegt bei -106° . Sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 300° geht das Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff über. Wasser nimmt etwa die Hälfte seines Volums vom gasförmigen Ozon auf, das also 12 bis 15mal leichter löslich ist, als gewöhnlicher Sauerstoff.

Das Moleculargewicht des Ozons ist grösser als dasjenige des Sauerstoffs, denn dieser erleidet bei der Ozonisirung eine Volumverminderung, aus der man auf Grund des Avogadro'schen Gesetzes auf eine Condensation der kleinsten Theilchen schliessen muss. Bringt man Terpentinöl oder Zimmtöl zu einem abgemessenen Volum ozonisirten Sauerstoffs, so wird das vorhandene Ozon vollständig vom Oele absorbirt, und sein Volum ergibt sich also unmittelbar aus der beobachteten Volumverminderung. Führt man dann in einem gleichen Volum des nämlichen ozonisirten Sauerstoffs das Ozon durch Erhitzen wieder in den gewöhnlichen Sauerstoff O_2 über, so findet man nach der wiedererfolgten Abkühlung die Volumzunahme genau halb so gross, wie das durch den ersten Versuch mit dem Oele verschwundene Ozonvolum, d. h. aus 2 Volumen Ozon entstehen 3 Volume Sauerstoff. Daraus folgt, dass sich umgekehrt bei der Ozonbildung 3 Volume Sauerstoff zu 2 Volumen Ozon condensiren. Da nach Avogadro gleiche Volume gleich viel Moleküle enthalten, kann man auch statt Volume = Moleküle setzen, und hat dann: $3 O_2 = 2 O_3$, woraus folgt, dass das Ozonmolekül = O_3 ist, also aus 3 Sauerstoffatomen besteht.

Im Gegensatz zum gewöhnlichen Sauerstoff ist das Ozon schon bei tieferen Temperaturen ein energisches Oxydationsmittel, indem es sich bei den verschiedensten Veranlassungen leicht in 1 Molekül + 1 Atom Sauerstoff spaltet ($O_3 = O_2 + O$). Das letztere kann als freies Atom (in statu nascendi) seine Verwandtschaft zu anderen Substanzen weit leichter zur Geltung bringen, wie die Atome des gewöhnlichen Sauerstoffmoleküls O_2 , die um einzuwirken sich erst von einander trennen müssen, was eben höhere Temperaturen erfordert. Das Ozon wird daher auch als „activer Sauerstoff“ bezeichnet. Mit brennbaren Gasen explodirt flüssiges Ozon schon bei -106° . Oxydirt werden durch trockenes oder gelöstes Ozon fast alle Elemente und zahlreiche Verbindungen derselben. Gleich dem Chlor vermag daher das Ozon Jod aus den meisten seiner Verbindungen auszuschleiden; so hat man mit einer Jodkaliumlösung die Reaction: $2 KJ + H_2O + O = 2 KOH + J_2$. Mischt man eine Jodkalium-

lösung mit Stärkekleister und taucht Fließpapier ein, so erhält man Jodkalium-Stärkepapier. Kommt dieses nun mit ozonhaltiger Luft zusammen, so wird das Jod in Freiheit gesetzt und färbt das Stärkepapier mehr oder weniger intensiv blau. Aus dem Auftreten dieser sehr empfindlichen Reaction glaubte man auch auf einen grösseren oder geringeren Ozongehalt der atmosphärischen Luft schliessen zu dürfen, wo man sich dasselbe unter dem Einfluss elektrischer Entladungen, sowie von Verbrennungsprocessen entstanden dachte. Indessen abgesehen davon, dass die in der Atmosphäre auftretenden höheren Oxyde des Stickstoffs dieselbe Reaction zeigen, scheint für gewöhnlich das in der Luft fast immer enthaltene Wasserstoffsperoxyd die Bläuung zu veranlassen.

Der Umstand, dass Ozon blankes Silberblech mit einem Ueberzug von Silbersperoxyd bedeckt, gestattet eine sichere Unterscheidung des Ozons vom Wasserstoffsperoxyd und den Oxyden des Stickstoffs, die Silber nicht angreifen. Bis jetzt ist es aber noch nicht gelungen, mit Silberblech in atmosphärischer Luft diese nur auf Ozon hindeutende Schwärzung zu erhalten und der Ozongehalt der Luft somit zweifelhaft.

Schwefel, Phosphor, Arsen gehen durch wässriges Ozon in Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure über; Silbersalze geben schwarzes Silbersperoxyd; Quecksilber, das an der Luft jahrelang ganz unverändert bleibt, bedeckt sich in Berührung auch mit vollkommen trockenem Ozon sofort mit einer matten Oxydationsschicht; Bleisalze geben braunes Bleisperoxyd, durch dessen Entstehung auch mit Bleioxydhydrat bestrichene Papierstreifen sich bräunen, während durch Bleisulfid geschwärztes Papier sich in Folge der Bildung von weissem Bleisulfat bleicht. Organische Substanzen werden durch Ozon oxydirt; die Lösungen der Farbstoffe, z. B. sehr verdünnte blaue Indigolösung, werden nach einigen Augenblicken beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffs entfärbt. Völlig trockenes Ozon lässt jedoch manche, selbst leicht oxydirbare anorganische und organische Stoffe unverändert.

Die Eigenschaften des Ozons haben verschiedenartige Benutzung gefunden, z. B. zum Bleichen von alten Drucken und Kupferstichen; zur Essigfabrication u. s. f.

Das frühere sogenannte „Antozon“ ist keine weitere Modification des Sauerstoffs, sondern hat sich in fast allen Fällen als identisch mit dem Wasserstoffsperoxyd erwiesen.

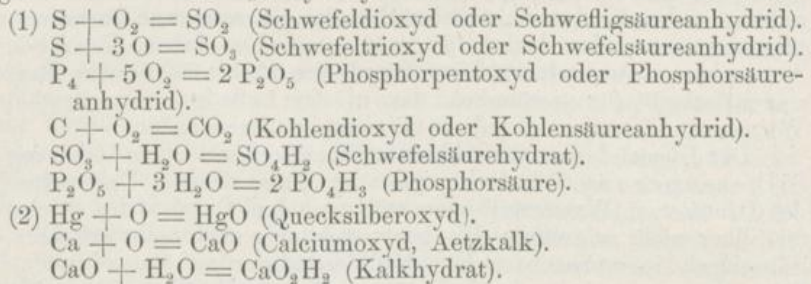
Verbindungen des Sauerstoffs.

Säuren, Basen, Salze.

Mit den meisten Elementen verbindet sich der Sauerstoff direct. Ausgenommen sind nur die Halogene: Chlor, Brom, Jod und Edelmetalle wie: Gold, Silber, Platin, obwohl auch mit diesen Elementen sich auf Umwegen zahlreiche und wichtige Sauerstoffverbindungen (wie z. B. das Kaliumchlorat ClO_3K) haben darstellen lassen. Nur für das Fluor kennt man keine Sauerstoffverbindungen.

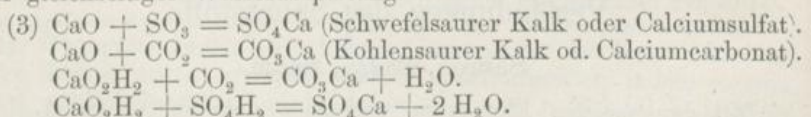
Der Name des Sauerstoffs oder Oxygeniums („Säureerzeuger“, von ὄξος, sauer und γεννάω, ich erzeuge) wurde gewählt, weil die Producte der Verbrennung in Sauerstoffgas (sowie Luft) sehr oft mit Wasser (oder Basen) zu Säuren (oder Salzen) zusammentreten, wie das beim Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff der Fall ist. Im Allgemeinen bezeichnet man die Verbindungen des Sauerstoffs als Oxyde.

Den vorerwähnten elektronegativen Charakter von „Säureanhydriden“ (1) besitzen vorzugsweise die Oxyde der Nichtmetalle. Mit Wasser vereinigen sich diese Oxyde zu „Säurehydraten“ oder „Säuren“. Andererseits haben die Metalloxyde meistens elektropositiven Charakter, und werden als „Basenanhydride“ (2), in Verbindung mit Wasser als „Oxydhydrate“ oder „Basen“ bezeichnet.



Das bequemste äussere Kennzeichen der Säuren ist ihre saure Reaction: sie röthen die wässrige Lösung des Lackmusfarbstoffs; andererseits zeigen die Basen basische oder alkalische Reaction, indem sie Lackmustinctur auf's intensivste blau färben. Diejenigen Substanzen, welche die Eigenschaft von Basen in stärkstem Maasse besitzen, sind die Alkalien: Kalihydrat KOH und Natronhydrat NaOH, die in Wasser leicht löslichen und scharf ätzenden krystallinischen Hydroxyde der Alkalimetalle. Weniger in Wasser löslich und minder starke Basen sind die Erdalkalien, besonders Kalkhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Barythydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2$; unlöslich sind die schwach basischen Erden, wie Thonerdehydrat $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Vermischt man die wässrigen Lösungen der Säuren und Basen, dann erhält man die neutral reagirenden Salze; den Eintritt der vollständigen Neutralisation erkennt man daran, dass Lackmustinctur ebenso wenig mehr geröthet als gebläut wird. Die Salzbildung erfolgt (3) bei den Anhydriden durch directe Vereinigung, bei den Hydraten unter gleichzeitiger Wasserabspaltung.



Die Klarlegung dieser ganz wesentlichen Rolle, die dem Sauerstoff bei den Verbrennungs- oder Oxydationserscheinungen zukommt, sowie die Einreihung der meisten wichtigen anorganischen Substanzen in die drei grossen Kategorien der Säuren, Basen und Salze verdankt man wie schon bemerkt Lavoisier, der die von Priestley (S. 5 u. 10) und fast gleichzeitig von Scheele gemachte Entdeckung des Sauerstoffs unverzüglich zur Aufstellung der noch heute geltenden theoretischen Ansichten zu benutzen verstand. — Freilich gibt es ausserdem auch manche Körper, wie der Chlorwasserstoff ClH , welche saure, und wieder andere wie das Ammoniak NH_3 , welche basische Eigenschaften haben, ohne sauerstoffhaltig zu sein, so dass man als „Säuren“ alle die-

jenigen Wasserstoffverbindungen bezeichnen muss, deren Wasserstoff durch Metalle unter Bildung von Salzen vertretbar ist; eine ganz entsprechende Definition lässt sich auch für „Basen“ geben, deren „Radical“ [meist das Metallatom; beim Ammoniak die Gruppe (NH₄)] den Wasserstoff der Säuren unter Salzbildung zu ersetzen vermag.

2. Wasserstoff.

H = 1·008 (wenn O = 16·000).

Der Wasserstoff, ein luftförmiges brennbares Element, das bei der Einwirkung von Eisen, Zink und anderen Metallen auf viele wässrige verdünnte Säuren als eigenthümliche Gasart entweicht, wurde schon von Paracelsus im 16. Jahrhundert beobachtet, anfänglich jedoch wie sämtliche Gase nur für eine in besonderer Weise verunreinigte Luftart gehalten; als eine von der Luft durchaus verschiedene Substanz erkannte ihn erst Cavendish 1766.

In freiem Zustande findet sich der Wasserstoff auf der Erde nur ausnahmsweise, so in vulcanischen Gasen, sowie bei der Zerstörung organischer Substanzen durch Fäulniss oder trockene Destillation (Leuchtgas); in gewaltigen Mengen tritt er dagegen in der Photosphäre der Sonne und anderer Fixsterne auf.

Den Namen Wasserstoff oder Hydrogenium (Wassererzeuger, von ὕδωρ, Wasser und γεννάω, erzeuge) hat das Element daher erhalten, dass es in Verbindung mit Sauerstoff das Wasser bildet; in dieser wichtigsten Verbindung des Wasserstoffs sind neben 88·81 Procent Sauerstoff 11·19 Procent Wasserstoff enthalten.

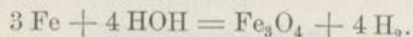
Man betrachtet die kleinsten Theilchen des Wassers, seine Molecüle, als eine Verbindung von 2 Wasserstoffatomen mit einem Sauerstoffatom und formulirt dieselben sonach HOH oder OH₂ oder H₂O. In weit geringerer Verbreitung findet sich der Wasserstoff auch in Vereinigung mit Stickstoff als Ammoniak NH₃, sowie in Verbindung mit Kohlenstoff in einfachster Form als Sumpfgas oder Grubengas CH₄, in complicirteren Formen im Petroleum oder Erdöl und namentlich in allen Organismen. Durch seinen üblen Geruch kenntlich ist das aus Wasserstoff und Schwefel zusammengesetzte Gas, der Schwefelwasserstoff SH₂.

Wie sich aus einer Betrachtung der Volumverhältnisse, nach denen Wasserstoff mit anderen Gasen z. B. mit Chlor (vgl. Chlorwasserstoff) zusammentritt und aus dem Gesetze von Avogadro: „In gleichen Gasvolumen ist eine gleiche Anzahl von Molecülen vorhanden“ ergibt (s. u.) und wie dies durch zahlreiche andere Thatsachen bestätigt wird, besteht das kleinste, im Gaszustand existenzfähige Wasserstofftheilchen (Molecül), ganz wie Sauerstoff, Chlor etc., nicht aus einem, sondern aus zwei Atomen. Man schreibt daher das Wasserstoffmolecül: H₂. Selbst in starker Weissglut bei 1600° sind solche Molecüle H₂ noch nicht in einzelne Atome H zerfallen.

Für die Darstellung des Wasserstoffs geht man fast immer von seiner verbreitetsten Verbindung, dem Wasser, aus. Das Wasserstoffgas kann aus dem Wasser in verschiedener Weise gewonnen werden.

1. Zerlegung des Wassers durch Metalle.

Ohne Beihilfe von Säuren wird das Wasser zersetzt, wenn man dasselbe in Dampfform durch eine glühende eiserne Röhre leitet, die mit kleinen Eisenstücken (Nägeln, Draht u. s. f.) gefüllt ist. Das Eisen geht hierbei in magnetisches Eisenoxyd über (s. Fig. 9), indem Wasserstoffgas in regelmässigem Strome entweicht:



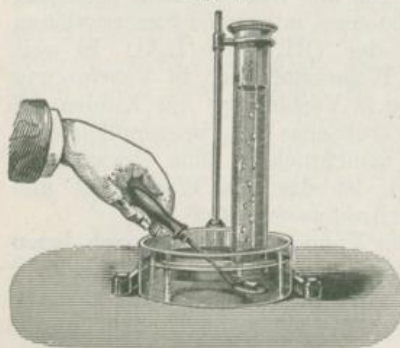
Da das Eisenoxyd seinerseits durch Wasserstoff zu metallischem Eisen und Wasser reducirt wird, gehört die Reaction zu den sogenannten umkehrbaren Reactionen, bringt man daher Eisen mit Wasserdampf in Berührung, dann tritt oberhalb 150° , wo die Einwirkung bemerkbar wird, bei jeder Temperatur ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den 4 Gliedern der Gleichung ein.

Am energischsten zerlegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalimetalle, namentlich Kalium und Natrium. Um diesen Vorgang zu zeigen, wählt man gewöhnlich das letztere Metall, dessen Verwendung ungefährlich ist, wenn man es in völlig blanken, erbsengrossen Stücken benutzt, die auf Wasser geworfen alsbald zu einer Kugel schmelzen und unter lebhafter Gasentwicklung auf der Wasseroberfläche herum rotiren:



Man kann den sich entwickelnden Wasserstoff leicht sammeln, wenn man das Natriumstückchen in ein Drahtnetz einwickelt und dieses mit einer Zange unter einen umgekehrten, mit Wasser gefüllten und in eine Wasserwanne eingehängten Cylinder bringt (Fig. 7). Man kann auch

Fig. 7.



die Natriumstückchen mit Fliesspapier umwickelt rasch unter das Wasser und den zum Auffangen des Wasserstoffs bestimmten Cylinder drücken.

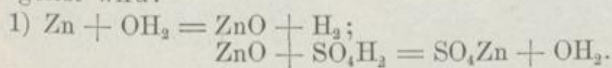
Schwächer und zugleich regelmässiger als die Alkalimetalle wirken deren Amalgame, wie Natriumamalgam (s. d.), auf Wasser ein. Auch die Erdalkalimetalle zersetzen sich mit Wasser noch lebhaft unter Wasserstoffentwicklung, Magnesium dagegen erst oberhalb 70° und Zink bei schwacher Rothglut. Ohne Einwirkung sind nur die edleren Metalle.

2. Wasserstoff durch Zerlegung wässriger Säuren.

Das Wasserstoffgas kann aus dem Wasser, seiner beständigen Sauerstoffverbindung, in mehrfacher Weise gewonnen werden. Säuert man Wasser mit 5–10 Procent Schwefelsäure an, so vermag man die Lösung leicht durch den galvanischen Strom zu zerlegen; am negativen Pol (gewöhnlich einem Platinblech) scheidet sich der Wasserstoff, am positiven Pole der Sauerstoff ab. Nimmt man als positiven Pol eine

amalgamirte Zinkplatte, so hält diese den Sauerstoff vollständig zurück, indem sie sich oxydirt, und es wird dann überhaupt nur Wasserstoffgas entwickelt (vgl. Elektrolyse des Wassers).

Die Zerlegung des angesäuerten Wassers, also verdünnter wässriger Schwefelsäure oder Salzsäure, erfolgt durch Zink oder Eisen, besonders wenn diese geringe Beimischungen enthalten, mit der grössten Leichtigkeit auch ohne Zuleitung eines galvanischen Stroms. Sehr reines Zink und reine verdünnte Schwefelsäure sind am meisten zur Darstellung von reinem Wasserstoff zu empfehlen, indessen vollzieht sich die Gasentwicklung hier nur äusserst langsam, indem das Zink sofort von einer sehr dünnen schützenden Wasserstoffschicht bedeckt wird; beschleunigen kann man den Process dann aber durch Zugabe von etwas Platinblech oder einigen Tropfen Platin-, oder Kobalt-, oder Nickellösung. Diese Metalle sind, wie man sich ausdrückt, elektronegativer als das Zink, und an ihnen wird deshalb der elektropositive Wasserstoff ausgeschieden, so dass die Zinkoberfläche beständig dem Angriff des Sauerstoffs und der Säure offen bleibt. Unreines Zink wird daher auch wesentlich leichter von Säuren unter Wasserstoffentwicklung gelöst, weil dann der positive Wasserstoff an den negativen Verunreinigungen ebenso entbunden wird, wie im ersteren Falle an dem zugefügten Platin. Das angesäuerte Wasser zerfällt schon mit Zink allein ganz so, wie wenn es durch den galvanischen Strom mit Platinblech als negativem und amalgamirtem Zink als positivem Pol zerlegt wird (s. o.). An das Zink geht der negative Sauerstoff und oxydirt dasselbe zu Zinkoxyd ZnO , welches sofort durch die Säure als schwefelsaures Zink oder Zinksulfat gelöst wird:



Einfacher aber unvollständig drückt man den Process gewöhnlich durch eine Endgleichung aus, die das Wasser ausser Betracht lässt:

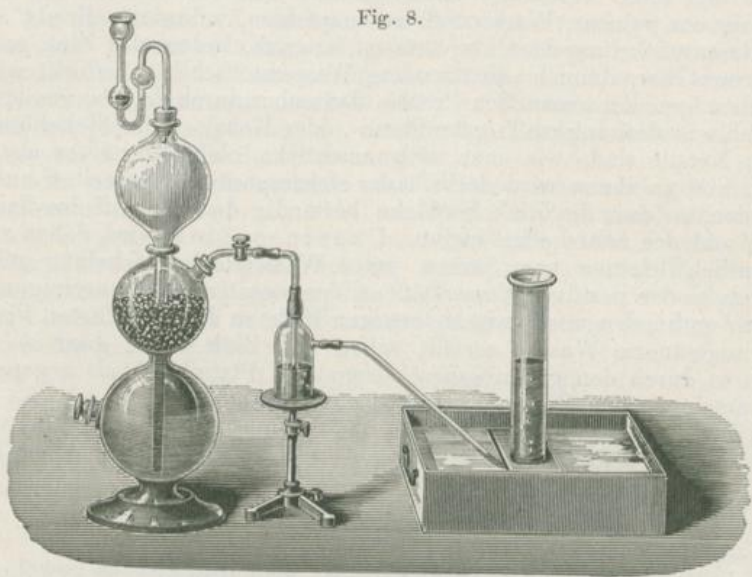


Es bietet diese Zerlegung wässriger Säuren durch Metalle den bequemsten Weg zur Darstellung des Wasserstoffs. Am einfachsten ist es, Zink oder Eisen in eine Flasche zu geben, in deren doppelt durchbohrten Kork eine Trichterröhre und ein Ableitungsrohr für das sich entwickelnde Gas eingeführt sind; durch die Trichterröhre giesst man verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zu und wiederholt dieses beim Nachlassen der Gasentwicklung so oft wie erforderlich. Die wässrige Säure muss so verdünnt sein, dass die gebildeten Salze sich im Wasser vollständig lösen können und die Metallfläche blossgelegt bleibt: conc. Schwefelsäure vermischt man daher mit acht, und conc. Salzsäure mit zwei Volumen Wasser. Erwärmt sich der Inhalt der Entwicklungsflasche in Folge des chemischen Processes zu stark, dann kühlt man dieselbe durch Einsetzen in eine bereitgehaltene Schale mit Wasser, wodurch namentlich secundäre Reduction der H_2SO_4 zu H_2S vermieden wird.

Für den Wasserstoff und viele andere Gase, die sich auf nassem Wege bei gewöhnlicher Temperatur darstellen lassen, hat man Entwicklungsapparate derart construirt, dass die Gaserzeugung in jedem Augenblick durch einfache Drehung eines Hahnes unter-

brochen werden und der Apparat dann bis zum wiederholten Gebrauch einfach stehen bleiben kann. Einer der am häufigsten benutzten Apparate ist derjenige von Kipp (Fig. 8). Zur Darstellung des Wasserstoffgases enthält derselbe in der mittleren Kugel granulirtes Zink, in der unteren die verdünnte wässrige Säure, aus der oberen Kugel, die als Reservoir dient, kann man mit Hilfe der bis auf den Boden des Apparates durchgeführten massiven Trichterröhre soviel Säure nach unten fließen lassen, dass dieselbe die untere Kugel ganz füllt und mit dem Zink der mittleren Kugel in Berührung kommt, worauf die Gasentwicklung, bei geöffnetem Hahn des seitlichen Ableitungsrohrs, alsbald

Fig. 8.



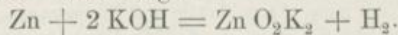
beginnt. Sobald man den seitlichen Hahn wieder schliesst, kann das sich in der mittleren Kugel bildende Gas nicht mehr aus dem Kugelapparat entweichen, drückt vielmehr auf die wässrige Säule in der unteren Kugel, so dass diese sofort von dem Zink entfernt und theilweise wieder, durch das mittlere Trichterrohr hindurch, in die obere Kugel gehoben wird: die Entwicklung ist damit auf beliebig lange Zeit unterbrochen. Die in der Figur sichtbaren, durchweg gut verschlossenen Tubulaturen dienen zur zeitweiligen Entleerung oder Füllung des Apparates.

Der aus gewöhnlichem Eisen oder Zink und rohen Säuren gewonnene Wasserstoff ist häufig noch sehr unrein. Besonders das aus kohlehaltigem Eisen gewonnene Gas enthält Kohlenwasserstoffe, die von Paraffin absorbiert werden. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Kohlendioxyd und Oxyde des Stickstoffs entfernt man daraus durch Waschen des Gases mit concentrirter Kalilauge, Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff lassen sich durch mit Silbersulfat oder Sublimatlösung getränkten Bimstein beseitigen; zuletzt lässt man das feuchte Gas, um es zu trocknen, durch eine Flasche mit concentrirter Schwefelsäure oder über festes Kalihydrat und Phosphorpenoxyd streichen.

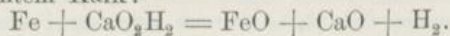
Sehr reines Wasserstoffgas erhält man durch Auflösen von Magnesium in reiner verdünnter Schwefelsäure.

3. Wasserstoff durch Zerlegung von Basen.

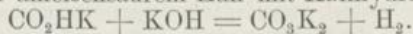
Wasserstoff lässt sich ebenfalls darstellen durch Auflösen von Zink in starker Kali- oder Natronlauge:



Das Gas entwickelt sich auch, wenn man Eisenpulver mit Kalihydrat erwärmt. Zur Gewinnung im Grossen glüht man Zink oder Eisen mit gelöchtem Kalk:



Erhitzen von ameisensaurem Kali mit Kalihydrat gibt Wasserstoff:



Der Wasserstoff bildet ein vollkommen durchsichtiges, farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches an der Luft oder im Sauerstoff mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser (s. d.) verbrennt. Von allen Gasen ist der Wasserstoff das leichteste: 1 Liter (= 1 Cubikdecimeter) Wasserstoff wiegt unter dem normalen Atmosphärendruck (gemessen durch eine Quecksilbersäule von 760 mm) und bei 0° unter dem 45. Breitengrade 0.089873 Gramm, oder 1 Gramm Wasserstoff füllt unter den gleichen Bedingungen einen Raum von 11.1279 Litern aus. Da 1 Liter Luft entsprechend 1.29306 Gramm wiegt, ist der Wasserstoff 14.388mal leichter als Luft; sein spezifisches Gewicht bezogen auf Luft ist nur

$$\frac{1}{14.388} = 0.0695.$$

Der Wasserstoff ist auch durch die allerstärksten Drucke oberhalb — 234°, seiner „kritischen Temperatur“, nicht condensirbar. Bei — 234° genügt ein Druck von 20 Atmosphären, um ihn zu verflüssigen, und unter dem gewöhnlichen Druck von 1 Atmosphäre siedet er bei — 243°. Nach Verflüssigung des Wasserstoffs ist nur diejenige von Helium noch nicht gelungen.

In Wasser ist der Wasserstoff wie alle schwer condensirbaren Gase nur sehr wenig löslich; von 0° bis 20° löst ein Raumtheil Wasser nur 0.0193 Raumtheile Wasserstoff auf (0.0193 nennt man den Absorptionscoefficienten des Wasserstoffs in Wasser). Beim Experimentiren kann man daher den Wasserstoff zweckmässig in einem Cylinder, der mit Wasser gefüllt und umgekehrt in eine Wasserwanne eingetaucht ist, durch Verdrängung des Wassers auffangen (Fig. 8); ebenso in einem beliebigen Gasometer (Fig. 4).

Das Funkenspectrum des Wasserstoffgases zeigt namentlich 4 helle Linien (s. d. Spectraltafel), deren Coincidenz mit 4 Fraunhofer'schen Linien die Anwesenheit sehr grosser Wasserstoffmengen auf der Sonne beweist (s. d. Abschnitt „Spectralanalyse“).

Wegen seiner Leichtigkeit lässt sich der Wasserstoff auch durch Verdrängung der Luft in einem mit der Mündung nach unten gekehrten Cylinder auffangen und in geeigneter Weise aus einem Cylinder in einen anderen überfüllen. Unter ein auf der Tarirwaage mit der Oeffnung nach unten aufgehängtes tarirtes Becherglas geleitet, hebt das leichte Wasserstoffgas die betreffende Seite der Waage sofort empor. Die Leichtigkeit des Wasserstoffs lässt sich auch durch das Emporsteigen eines damit gefüllten Kautschuk- oder Collodiumballons zeigen; mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen gehen rasch in die Höhe; bei Berührung mit einer Flamme entzünden sie sich. Nachdem bereits 1783 Wasser-

*1 Maß.
Atomgewicht
von 1.29306
s. X unter
0.89873 spec.*

stoff zur Füllung von Luftballons benutzt wurde, brauchte man später statt dessen Leuchtgas, hat sich aber neuerdings dem Wasserstoff wieder zugewendet.

Wenn sich zwei Körper, besonders Gase oder Flüssigkeiten, in einer Fläche berühren oder durch eine Membran (die Schicht eines dritten porösen Körpers) von einander getrennt sind, so treten in Folge der molecularen Kräfte und Bewegungen die kleinsten Theilchen des einen Körpers in den zweiten über, sie diffundiren in diesen. Die Diffusion ohne Membran bezeichnet man kurzweg als Diffusion, diejenige durch Membranen hindurch nennt man für Flüssigkeiten und gelöste Körper Osmose (vgl. Kieselsäure).

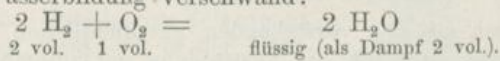
Der Wasserstoff diffundirt weit leichter durch poröse Körper, wie z. B. gebrannten Thon, als irgend ein anderes Gas. Es ist das eine Folge seiner geringen Dichtigkeit und der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Wasserstoffmolecile durch den Raum bewegen. Man hat thatsächlich beobachtet, dass „die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase annähernd umgekehrt proportional ist den Quadratwurzeln ihrer specifischen Gewichte.“ Damit aber die Volume der durch eine Diffusionsplatte hindurchgegangenen Gase sich genau umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln ihrer specifischen Gewichte, müssen die Poren so fein sein, dass ein Hindurchströmen des Gases in Masse nicht möglich ist. Da das Sauerstoffgas etwa 16 mal schwerer ist, als Wasserstoff, ergibt sich hieraus, dass seine Diffusionsgeschwindigkeit nur etwa $\frac{1}{4}$ von derjenigen des Wasserstoffs beträgt. Ein ähnliches Verhältniss hat man auch für Luft und Wasserstoff, was man leicht zeigen kann, wenn man eine weite, etwa meterlange Glasröhre oben durch eine Gypsplatte vollkommen verschliesst, von unten mit Wasserstoffgas füllt und dann sofort in gefärbtes Wasser eintaucht: da der Wasserstoff rascher durch die Gypsplatte hindurchdiffundirt (auch wenn das Rohr oben umgebogen und die Platte nicht nach oben, sondern nach unten gerichtet ist), als die Luft in das Rohr zurückdiffundiren kann, steigt das Wasser rasch im Rohr in die Höhe. Auch durch rothglühende Bleche von Eisen, Platin und Palladium geht der Wasserstoff reichlich hindurch, was indessen mindestens theilweise darauf zu beruhen scheint, dass diese Metalle mit Wasserstoff lockere Verbindungen bilden, aus denen das Gas, auch nach der Aussenseite der Bleche, Röhren etc., leicht wieder abgegeben wird (s. Palladiumwasserstoff).

Wasser, Wasserstoffmonoxyd, H_2O .

Von den chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs ist die auffallendste und am längsten bekannte seine Brennbarkeit. Das an der Luft oder in Sauerstoffgas bei ca. 700° entstehende beständige Verbrennungsproduct ist das Wasser, das im Nachstehenden eingehend behandelt werden soll. Unter geeigneten Bedingungen lässt sich der Wasserstoff ferner mit den übrigen nichtmetallischen Grundstoffen (Metalloïden) zu Hydriden vereinigen; diese wichtigen und meist leicht flüchtigen Verbindungen werden bei den betreffenden Elementen näher besprochen werden. Aber auch mit den Metallen geht der Wasserstoff eigenthümliche Verbindungen ein, die ganz den Charakter von „Legirungen“ (Verbindungen mehrerer Metalle unter einander) besitzen. Indessen spielt schon in den ersterwähnten Hydriden der nichtmetallischen Elemente (z. B. den Säuren) der Wasserstoff vollständig die Rolle der Metalle, und kann meist auch mit der grössten Leichtigkeit durch solche ersetzt werden (Salzbildung). Somit lässt sich das chemische Verhalten des Wasserstoffs kurz als dasjenige eines bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Metalls bezeichnen, womit auch die physikalische Eigenschaft des Wasserstoffgases, unter sämmtlichen Gasen das beste Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität zu haben, in Einklang steht.

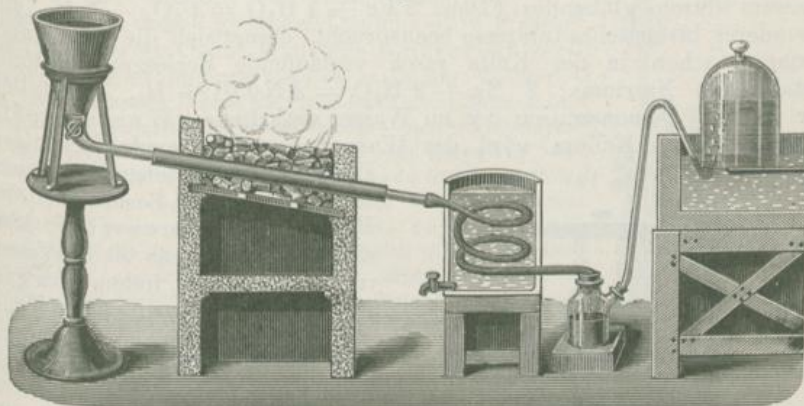
Das Wasser ist eine Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff und enthält nach den neuesten Untersuchungen

(s. u.) 88·81 pCt. Sauerstoff und 11·19 pCt. Wasserstoff. Bis zum Jahre 1781 wurde es allgemein als einfacher Körper betrachtet, als eines von den Elementen, in denen keine näheren Bestandtheile mehr anzunehmen seien. Da fand Cavendish, dass bei der Entzündung eines explosiven Gasgemisches aus 420 Volumtheilen Wasserstoff und 1000 Volumtheilen Luft der Wasserstoff mit etwa einem Fünftel der Luft sich zu Wasser verband, welches mit dem gewöhnlichen Wasser vollkommen übereinstimmte; noch entscheidender für die Zusammensetzung des Wassers war die weitere Beobachtung, dass bei der Verpuffung von 2 Volumtheilen Wasserstoff mit 1 Volumtheil Sauerstoff die gesammte Gas Mischung unter Wasserbildung verschwand:



Cavendish vermochte als Anhänger der damals schon veralteten Phlogistontheorie seine epochemachende Entdeckung nicht im Sinne der modernen Chemie so zu formuliren, wie dieses in den vorstehenden

Fig. 9.



Sätzen bereits geschehen ist. Die richtige Erklärung seiner Beobachtungen ging erst von Lavoisier aus, der 1783 die künstliche Bildung oder „Synthese des Wassers“ aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff durch Wiederholung der Versuche von Cavendish bestätigte. Umgekehrt führte Lavoisier auch eine Zerlegung in die Componenten oder „Analyse des Wassers“ aus, indem er Eisenfeile und Wasser unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke brachte, wobei sich das feinertheilte Eisen oxydirte, während der Wasserstoff langsam entbunden wurde. Grössere Mengen von Wasserstoff erhielt er, als er Wasser in Dampfform durch einen rothglühenden eisernen Flintenlauf hindurchleitete: der Sauerstoff des Wassers verband sich mit dem Eisen zu Eisenoxyd (F_3O_4), und der unzersetzt durchgegangene Wasserdampf wurde in einer geeigneten Kühlvorrichtung wieder condensirt, während der entweichende Wasserstoff vorn unter einem mit Wasser gefüllten Cylinder aufgefangen werden konnte (Fig. 9). Nachdem die qualitative Zusammensetzung des Wassers keinem Zweifel mehr unterlag, wurden

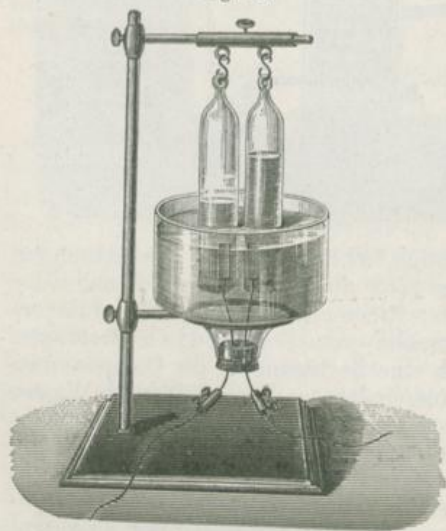
noch eine längere Zeit hindurch über die (quantitativen) Volum- und Gewichtsverhältnisse, nach denen sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbinden, nur annähernd richtige Angaben gemacht. Das Volumverhältniss der beiden gasförmigen Bestandtheile des Wassers wurde erst 1805 von Gay-Lussac und Humboldt als genau 2 Wasserstoff: 1 Sauerstoff ermittelt; für die Gewichtsverhältnisse stellten sodann die Versuche von Berzelius und von Dulong 1820 fest, dass im Wasser 88.90 Gewichtstheile Sauerstoff auf 11.10 Gewichtstheile Wasserstoff enthalten sind.

Analyse und Synthese des Wassers.

Wie sich aus den vorstehenden geschichtlichen Notizen über das Wasser ergibt, sind für die Feststellung der zusammengesetzten Natur dieses seit dem Alterthum fälschlich für einen unzerlegbaren Grundstoff angesehenen Körpers analytische und synthetische Versuche entscheidend geworden.

Während die von Lavoisier zuerst ausgeführte Zerlegung des Wassers durch glühendes Eisen: $3 \text{ Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O} = \text{F}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2$, ein besonderes historisches Interesse beansprucht, eignet sich die weit energischere, schon in der Kälte rasch verlaufende Zersetzung mittelst metallischen Natriums: $2 \text{ Na} + 2 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ NaOH} + \text{H}_2$, vorzüglich zur raschen Demonstration des im Wasser enthaltenen Wasserstoffs (S. 20). Durch Kalium wird das Wasser sogar mit explosionsartiger

Fig. 10.



Heftigkeit im gleichen Sinne zerlegt. Der andere Bestandtheil des Wassers, der Sauerstoff, lässt sich gesondert aus dem Wasser in Freiheit setzen, indem man gasförmiges Chlor (s. d.) zugleich mit Wasserdampf durch eine glühende Porzellanröhre leitet und den entweichenden Sauerstoff über Natronlauge auffängt; eine verdünnte Lösung des Chlors in Wasser verliert ihre grüne Farbe im Sonnenlicht allmählich unter Entwicklung von Sauerstoff in Folge einer mit der vorigen ganz gleichen Umsetzung: $2 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ HCl} + \text{O}_2$.

Während es durch chemische Reactionen nur gelingt, den einen oder den anderen der beiden Bestandtheile des Wassers auf einmal zu isoliren, gestattet die elektrolytische Zerlegung von angesäuertem Wasser die gleichzeitige Gewinnung des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Man gibt zu diesem Zwecke Wasser, dem man etwa 10% Schwefelsäure zugesetzt hat, in eine nach oben trichterförmig sich erweiternde Glasschale, deren Boden aus einem Stopfen gebildet wird (Fig. 10).

Der Stopfen wird von zwei Platindrähten durchsetzt, an welche man in der Glasschaale zwei Platinbleche derartig befestigt hat, dass dieselben nach der Füllung ganz in die Schwefelsäure eintauchen und einander in einer Entfernung von mindestens 2 bis 3 cm parallel so gegenüber stehen, dass jedes der beiden Bleche vollständig in eine Messröhre hineinragt. Bringt man die beiden unten herausragenden Platindrähte mit den Polen einer vierzelligen Bunsen'schen Batterie in Verbindung, so tritt an den Platinblechen sofort eine reichliche Gasentwicklung ein. Nach kurzer Zeit nimmt man deutlich wahr, dass sich in der einen Röhre ein doppelt so grosses Gasvolum anammelt, wie in der anderen: untersucht man nun die Gase näher, so sieht man, dass sich in der einen Röhre zwei Volume Wasserstoff und in der anderen ein Volum Sauerstoff (resp. wegen dessen grösserer Löslichkeit in Wasser und wegen etwas Ozonbildung ein geringes weniger) befinden: die Componenten des zerlegten Wassers.

Die Bleche oder Drähte, aus Platin oder anderen Substanzen, welche den Ein- und Austritt des Stroms — bei der Elektrolyse einer Flüssigkeit vermitteln, nennt man nach Faraday die Elektroden (*ἠλεκτρον*; Weg); durch die Anode tritt die positive Elektrizität ein, bei der Kathode aber aus. Den an der Anode sich abscheidenden Bestandtheil nennt man Anion, während an der Kathode das Kation ausgeschieden wird; beide Bestandtheile bezeichnet man mit dem allgemeinen Namen Ionen. Die Kationen sind die positiven Bestandtheile des zersetzten Körpers (Wasserstoff, oder Metalle), die Anionen dagegen sind selbst elektronegativer O, Cl, SO₄ u. s. w. Die Pole ziehen also stets diejenigen Ionen an, die entgegengesetzt elektrisch sind.

Will man das Gemisch der beiden Gase, das sogenannte „elektrolytische Knallgas“ zusammen auffangen, so bedient man sich eines etwas modificirten Apparates (Fig. 11). Noch genauere Resultate erhält man, wenn man für die Elektrolyse des angesäuerten Wassers eine zweiseitenklige Eudiometerröhre benutzt, deren obere Enden mit gut eingeschlifften Glashähnen versehen sind und an deren untere Krümmung eine aufwärts gebogene Kugelhöhre angeschmolzen ist. (Fig. 12). In die beiden Schenkel des U-förmigen Eudiometers sind Platinelektroden eingeschmolzen, welche durch Kupferdraht mit der Batterie verbunden werden können. Wie den obigen füllt man auch diesen Apparat mit der sehr stark verdünnten Säure, so dass er gerade bis zu den geöffneten Hähnen gefüllt ist. Man lässt nun die Zersetzung einige Zeit vor sich gehen, bis die Flüssigkeit mit den entweichenden Gasen gesättigt ist, worauf man die Hähne gleichzeitig schliesst. Am

Fig. 11.

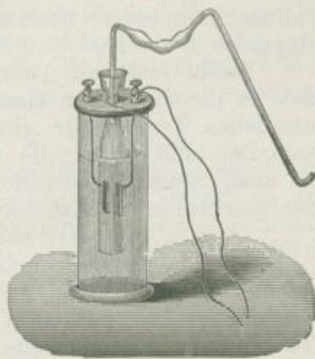
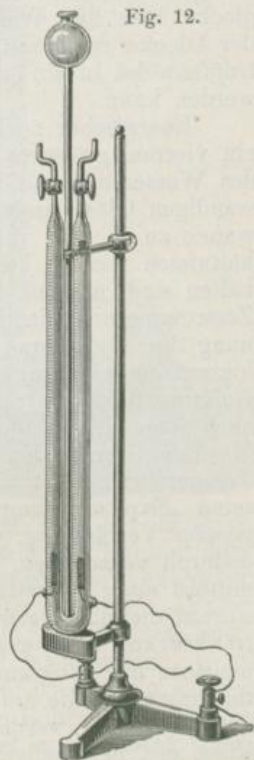
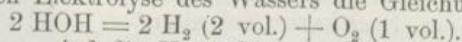


Fig. 12.



negativen Pole sammelt sich jetzt fast genau das zweifache Volum von der am positiven Pole ausgeschiedenen Sauerstoffmenge; nur durch eine Spur Ozon, von dessen Anwesenheit man sich leicht vermittelst Jodkalium-Stärkepapier überzeugen kann, fällt das Sauerstoffvolum ein geringes zu klein aus.

Macht man mit Avogadro die zur Zeit unbestrittene Annahme, dass in gleich grossen Gasvolumen bei dem nämlichen Druck und der nämlichen Temperatur gleich viel Moleküle der verschiedensten Gase enthalten sind, sowie die weitere Annahme, dass sowohl Wasserstoff, als auch Sauerstoffmoleküle aus je 2 Atomen bestehen, dann folgt aus der beschriebenen Elektrolyse des Wassers die Gleichung:

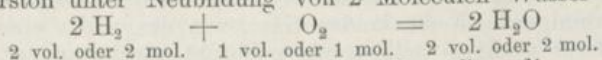


Von Interesse sind die Versuche zur Synthese des Wassers aus seinen Elementen. An der Luft verbrennt Wasserstoffgas mit kaum leuchtender Flamme zu Wasserdampf. Entzündet man das aus einem Thonbrenner ausströmende Gas, nachdem es zum Trocknen eine Röhre mit geschmolzenen Chlorcalciumstücken passirt hat, und hält eine Glasglocke über die Wasserstoffflamme, dann überziehen sich die Wände der Glocke rasch mit dem Verbrennungsproduct. Dasselbe rinnt bald tropfenweise in ein untergestelltes Gefäss, wo es als Wasser erkannt werden kann.

Energischer noch wie mit dem Sauerstoff der Luft, welcher durch ein viermal grösseres Stickstoffvolum verdünnt ist, findet die Verbindung des Wasserstoffs mit reinem Sauerstoffgas statt. Füllt man einen starkwandigen Glaszylinder von höchstens 0.5 Liter Inhalt in der Wasserwanne zu $\frac{2}{3}$ mit Wasserstoff und $\frac{1}{3}$ mit Sauerstoff, also in den Verhältnissen wie die beiden Gase der Elektrolyse zufolge im Wasser enthalten sind, umwickelt mit einem Handtuch, damit bei einer etwaigen Zertrümmerung die Glassplitter unschädlich seien, verschliesst die Oeffnung des Cylinders mit einer abgeschliffenen Glasplatte, nähert ihn hierauf einer Flamme und entfernt die Glasplatte, so erfolgt die Vereinigung der Gase unter betäubendem Knall. Man bezeichnet deshalb auch eine solche der Zusammensetzung des Wassers entsprechende Mischung der beiden Gase als Knallgas, das sich bei gewöhnlicher Temperatur, selbst am Licht, beliebig lange aufbewahren lässt, denn seine „Explosionstemperatur“ liegt erst bei ungefähr 700°. Die chemische Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff kann man auch dadurch veranlassen, dass man schwach geglühten Platinschwamm vermittelst einer Pincette in ein Röhrchen mit der Gasmischung einführt, worauf dieselbe verpufft; durch platinirte (mit Platinchloridlösung getränkte und dann geglühte) Bimsteinstückchen erfolgt die Vereinigung meistens nur langsam. Wie Platin wirken im Zustande feiner Zertheilung auch die anderen Edelmetalle, indem sie zunächst den Wasserstoff auf sich verdichten. Umgekehrt gehen schwammiges Kupfer, Eisen etc. in Knallgas beim Erwärmen unter Sauerstoffaufnahme in ihre Oxyde über, die sodann unter Erglühen den Wasserstoff verbrennen, so dass häufig das noch übrige Knallgas explodirt.

Sehr lehrreich ist es, wenn man die Verbindung des Wasserstoffgases mit Sauerstoffgas unter Bedingungen ausführt, welche die Wahr-

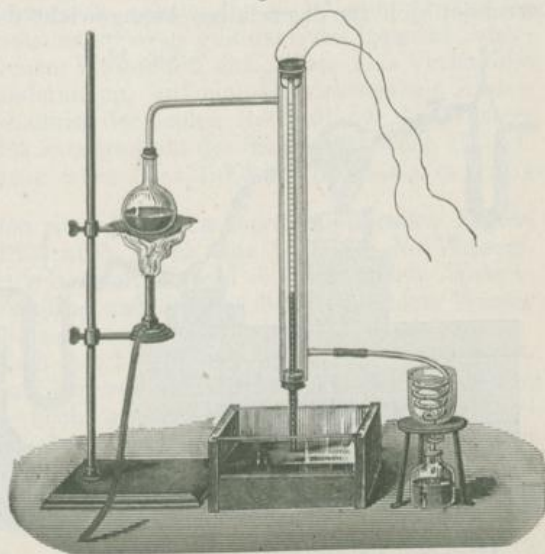
nehmung gestatten, dass sich die 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff zu genau 2 Volumen Wasserdampf vereinigen, sonach bei der Vereinigung eine Contraction von insgesamt 3 Volumen zu nur 2 Volumen stattfindet. Da nach Avogadro gleiche Volume gleich viel Molecüle enthalten, so besagt diese Erscheinung in anderen Worten, dass sich 2 Molecüle Wasserstoff mit 1 Molecül Sauerstoff unter Neubildung von 2 Molecülen Wasser umsetzen:



Dieser Fundamentalversuch ist als eine Vervollständigung desjenigen der Wasserelektrolyse zu betrachten, und kann man für denselben, um möglichst genau die vorstehenden Volumverhältnisse wahrzunehmen, den elektrolytisch entwickelten Wasserstoff und Sauerstoff gemeinschaftlich auffangen. Dieses Gasmengenge enthält die beiden Componenten dem

Volum nach genau wie 2:1 (S. 25 f.). Zur Ausführung des Versuches (Fig. 13) benutzt man eine Eudiometerröhre, die von einer weiteren Glasröhre (mit Zu- und Ableitungsrohr für heizende Dämpfe) umhüllt ist, durch welche letztere man während der ganzen Versuchsdauer die Dämpfe einer höher als bei 100° siedenden Flüssigkeit (z. B. Toluol, Siedepunkt 111°) strömen lässt. In das völlig mit Quecksilber gefüllte Eudiometer bringt man, ungefähr bis zur Hälfte, elektrolytisches Knall-

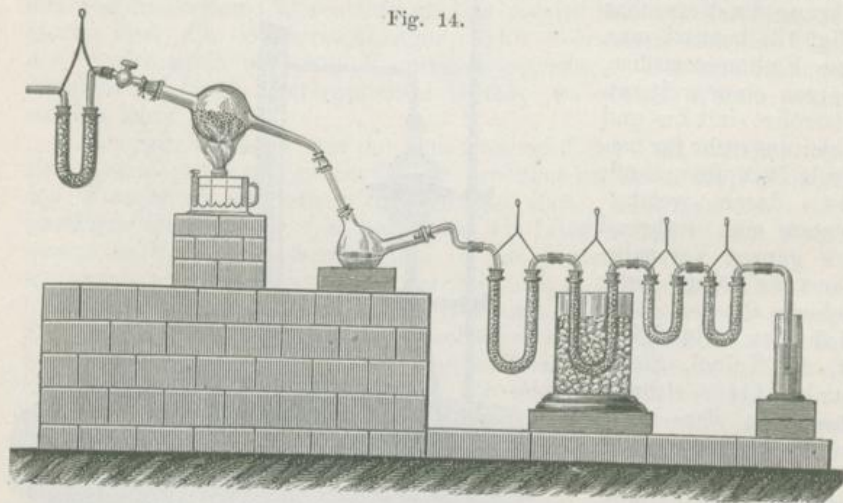
Fig. 13.



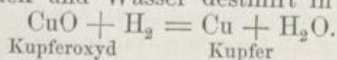
gas und misst es möglichst genau. Hierauf lässt man mit Hilfe von zwei eingeschmolzenen Platindrähten einen elektrischen Funken durch das erwärmte Gasmengenge hindurchschlagen, wodurch dessen explosionsartige Vereinigung zu Wasserdampf erfolgt. Der gebildete Wasserdampf kann sich in dem fortwährend (z. B. auf 111°) erwärmten Eudiometerrohr nicht condensiren, sondern bleibt als Gas bestehen, — und findet man bei nochmaliger Ablesung (unter Berücksichtigung des veränderten Quecksilberstandes in der barometrischen Röhre), dass schliesslich das Volum genau $\frac{2}{3}$ von demjenigen des angewandten Gasgemisches, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, beträgt. — Der Versuch lässt sich auch in einer U-förmigen Eudiometerröhre ausführen und der Druck dann sofort richtig einstellen, indem man vor wie nach dem Versuch für gleiche Höhe der Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln der Röhre Sorge trägt.

Kennt man nun ausser dem Volumverhältniss, in welchem sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbinden, auch noch das Gewichtsverhältniss der beiden Gase, so kann man die quantitative oder Gewichtszusammensetzung des Wassers leicht berechnen. Durch die neuesten sehr sorgfältigen Untersuchungen von Rayleigh (1887), Scott (1893) und namentlich Morley (1895) wurde festgestellt, dass Sauerstoffgas genau 15.906mal schwerer ist, als Wasserstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigen sich die beiden Gase, von denen das eine den Gasgesetzen etwas weniger vollkommen gehorcht, als das andere, nach den zuverlässigsten Ermittlungen nicht vollkommen scharf im Volumverhältniss 1:2, sondern in demjenigen 2.00269:1. Hieraus ergibt sich für Wasserstoff und Sauerstoff bei der Vereinigung das Gewichtsverhältniss 2.000:15.879. Die Bedeutung dieser Zahlen liegt nun darin, dass wenn man $H = 1$ setzt, der Werth 15.879 das relative Atomgewicht des Sauerstoffs bedeutet; setzt man aber $O = 16.00$, dann berechnet sich für das relative Atomgewicht des Wasserstoffs = 1.0076.

Fig. 14.



Die Gewichtsverhältnisse, nach denen Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser vereinigen, lassen sich auch ermitteln, wenn man berücksichtigt, dass verschiedene Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, beim Erwärmen ihren Sauerstoff an übergeleitetes Wasserstoffgas abgeben; es bleibt Metall zurück und Wasser destillirt in die Vorlage:



Verwendet man nun ein bestimmtes Gewicht Kupferoxyd, das man in eine aus schwerschmelzbarem Glase hergestellte Kugel einfüllt, glüht es über der Glaslampe in einem Strom von chemisch reinem Wasserstoffgas, und ermittelt auf der Wage den Gewichtsverlust des Kupferoxydes (also die in das neugebildete Wasser eingetretene Sauerstoffmenge), sowie auch das Gewicht des entstandenen Wassers — so kann man die Zusammensetzung des letzteren sofort berechnen. Derartige freilich nicht

ganz einwurfsfreie Versuche von Berzelius und Dulong ergaben für die Zusammensetzung des Wassers 11.18 Procent Wasserstoff und 88.82 Procent Sauerstoff; hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 15.894 ($H = 1.000$); das letztere wurde durch neue sorgfältige Untersuchungen von Noyes, Dittmar und Henderson, sowie Ledue nahezu übereinstimmend und im Mittel zu 15.88 gefunden.

Besondere Erwähnung verdienen auch die Versuche von J. Thomsen, der 1895 die Bestandtheile des Wassers ebenfalls ohne Gaswägungen bestimmte. Zu dem Zwecke entwickelte er reines Wasserstoffgas durch Auflösen eines bekannten Gewichts von metallischem Aluminium in starker Kalilauge. In einer Versuchsreihe war der Apparat so construirt, dass nur reiner getrockneter Wasserstoff aus demselben austrat; der Gewichtsverlust des Apparats bedeutet dann das Gewicht des entbundenen Wasserstoffs. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Entwicklungsapparat mit einem Verbrennungsraum verbunden, in welchem der Wasserstoff durch zuströmenden Sauerstoff vollständig zu Wasser verbrannte; die Gewichtszunahme des Gesamtapparats gibt dann das Gewicht Sauerstoff, welches dem entbundenen Wasserstoff entspricht. Das Verhältniss dieser beiden Gewichtsveränderungen, auf eine Gewichtseinheit Aluminium reducirt, gibt das Verhältniss der beiden Bestandtheile des Wassers $2 : 15.869$; letzteres wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs, wenn $H = 1$. Setzt man aber $O = 16$, dann wäre $H = 1.00825$. (Z. f. anorg. Ch. 11, 14 [1896]).

Zu vollkommen mit den vorangeführten übereinstimmenden Ergebnissen gelangte Morley 1895 auch durch eine Synthese des Wassers, bei welcher er mit äusserster Sorgfalt sowohl das verwendete Wasserstoffgas, wie auch das Sauerstoffgas und das aus beiden gebildete Wasser wog (Smithsonian contributions to knowledge, Nr. 980. Washington 1895).

Ganz vollkommen einfach ($= 1 : 16$) ist, wie man sieht, das Gewichtsverhältniss der beiden Elemente des Wassers also doch nicht; in anderen Fällen trifft man noch grössere Abweichungen solcher Verhältnisse von der Reihe einfacher Zahlen, was daher rührt, dass eben die Atomgewichte der zusammentretenden Elemente (bezogen auf $H = 1$, oder auf $O = 16$, was bis auf weiteres vorzuziehen ist, nicht genau mit ganzen Zahlen übereinstimmen.

Physikalische Eigenschaften des Wassers.

Das Wasserstoffmonoxyd tritt ohne Aenderung seiner chemischen Beschaffenheit je nach den Temperatur- und Druckbedingungen in allen drei Aggregatzuständen auf: fest als Eis oder Schnee, flüssig als Wasser und gasförmig als Wasserdampf. Die Schmelztemperatur des Eises wird übereinkunftsgemäss als bei 0° , die Siedetemperatur des Wassers unter Atmosphärendruck als bei 100° liegend angenommen.

Die unter den terrestrischen Bedingungen gewöhnlichste und wichtigste Form ist die des tropfbarflüssigen Wassers. Reines Wasser erscheint in dünnen Schichten farblos und durchsichtig, in stärkeren Schichten gesehen zeigt es eine tiefblaue Färbung (Meer, Alpenseen), man bemerkt diese schöne Färbung schon, wenn man eine 5 bis 10 m lange, innen geschwärzte und an den Enden mit Spiegelglasplatten

verschliessbare Röhre mit reinem, destillirtem Wasser füllt und durch diese Wasserschicht nach einer weissen Fläche schaut. Reines Wasser ist ein sehr schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität. Erwärmt man Wasser von Zimmertemperatur in einem von unten geheizten Gefässe, so findet die rasche Temperaturerhöhung der ganzen Wassermasse nur zum kleinsten Theile durch Leitung, hauptsächlich dagegen durch Strömungen innerhalb der Flüssigkeit statt, indem die unmittelbar am Boden befindlichen Schichten sich durch die Erwärmung ausdehnen, specifisch leichter als die darüber befindlichen werden und daher in die Höhe steigen.

Die Ausdehnung des Wassers ist indessen nicht während der ganzen Dauer des flüssigen Zustandes eine regelmässige. Vielmehr besitzt das Wasser, unterschiedlich von den meisten anderen Flüssigkeiten, sein Dichtigkeitsmaximum nicht bei der Gefriertemperatur (0°), sondern bei $+3.9^{\circ}$ C. Kühlt man Wasser unter $+3.9^{\circ}$ ab, so dehnt es sich fast ebenso wieder aus, wie es dies beim Erwärmen auf höhere Temperaturen thut, so dass sein specifisches Gewicht bei 0° und bei 8.2° vollkommen übereinstimmt.

Das Volum und specifische Gewicht des Wassers werden gewöhnlich für die Bestimmung des specifischen Gewichts von festen Körpern und Flüssigkeiten, in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums bei $4^{\circ} = 1$ (als Einheit) gesetzt. Das Volum und specifische Gewicht des Wassers ändern sich wie überhaupt bei Flüssigkeiten mit der Temperatur sehr beträchtlich und sind in der folgenden Tabelle, nach Despretz, von 4° bis 100° angegeben.

Temperatur	Volum	Specifisches Gewicht	Temperatur	Volum	Specifisches Gewicht
0°	1.0001269	0.999873	15°	1.00087	0.999125
1	1.0000730	0.999927	16	1.00102	0.998979
2	1.0000331	0.999966	17	1.00120	0.998794
3	1.0000083	0.999999	18	1.00139	0.998612
4	1.0000000	1.000000	19	1.00158	0.998422
5	1.0000082	0.999999	20	1.00179	0.998213
6	1.0000309	0.999969	25	1.00293	0.997078
7	1.0000708	0.999929	30	1.00433	0.995688
8	1.0001216	0.999878	40	1.00773	0.992329
9	1.0001879	0.999812	50	1.01205	0.988093
10	1.0002684	0.999731	60	1.01698	0.983303
11	1.0003598	0.999640	70	1.02255	0.977947
12	1.0004724	0.999527	80	1.02885	0.971959
13	1.0005862	0.999414	90	1.03566	0.965567
14	1.0007146	0.999285	100	1.04315	0.958634

Bekanntlich hat man Wasser von 4° auch der Gewichtseinheit zu Grunde gelegt, indem man die conventionelle Annahme machte, dass 1 Kubikcentimeter Wasser von dieser Temperatur = 1 Gramm, 1 Kubikdecimeter (= 1 Liter) = 1 Kilogramm wiegt. Genauer wiegt indessen 1 Kubikcentimeter Wasser von 4° nur 0.99988 Gramm.

Entzieht man dem Wasser, wenn es bereits auf 0° abgekühlt ist, fortgesetzt Wärme, so gefriert es; d. h. es erstarrt zu krystallinischem Eis. Dabei beobachtet man jedoch, dass unter verschiedenen Bedingungen das Wasser auf tiefere Temperatur (-12° unter vermindertem Druck, -24° eingepresst in einen Stahlcylinder) abgekühlt werden kann, ohne

zu erstarren. Tritt dann aber durch mechanische Reizung oder einen andern Anstoss plötzlich Festwerden ein, so steigt die Temperatur sogleich wieder auf 0° .

Von äusseren Umständen unabhängiger und daher weit constanter als die Gefriertemperatur des Wassers ist die Schmelztemperatur des Eises; ein in schmelzendes zerstoßenes Eis oder in Schnee eingetauchtes Thermometer zeigt unter gewöhnlichem Druck stets mit der grössten Genauigkeit 0° . Es bedarf eines Druckes von 17 Atmosphären, um diesen Schmelzpunkt nur bis auf -0.13° herunterzudrücken. Erst durch einen Druck von 1000 Atmosphären sinkt der Schmelzpunkt des Eises auf -7° . Wie für das Eis ist auch für die anderen festen Körper, so lange sie rein sind, der Schmelzpunkt sehr constant; man pflegt diese physikalische Eigenschaft daher allgemein zu benützen, um die Identität oder die völlige Reinheit einer Substanz festzustellen. Auch um den Nullpunkt von Thermometern scharf einzustellen, bedient man sich wegen dieser grossen Constanz der Schmelztemperatur stets des schmelzenden Eises.

Die Anwesenheit gelöster Substanzen drückt den Gefrierpunkt des Wassers häufig ganz bedeutend herab (s. „Lösungen“), so namentlich denjenigen des Meerwassers. Nach Raoult ist in zahlreichen Fällen die Gefrierpunktniedrigung, hervorgebracht durch moleculare Quantitäten gelöster Substanzen im nämlichen Gewichte Wasser, constant; löst man 1 Moleculargewicht dieser Verbindungen in 100 Moleculen Wasser (alles z. B. in Grammen abgewogen), dann beträgt die Erniedrigung 47° .

Während das Wasser sich eigenthümlicherweise schon beim Abkühlen von $+3.9^{\circ}$ auf 0° ausdehnt, findet eine weitere Ausdehnung um $\frac{1}{11}$ des Volums der Flüssigkeit durch das Gefrieren oder Krystallisiren unter bestimmter Orientirung der Molecüle statt. Vermuthlich beginnt diese ausdehnende Orientirung der Wassermolecüle zu Krystallmolecülen schon dicht unterhalb $+3.9^{\circ}$, weshalb gerade dort das Dichtigkeitsmaximum des Wassers liegt. Eis hat, verglichen mit Wasser von 0° , nur noch das specifische Gewicht 0.9167 ; oder es dehnen sich 100 Volumtheile Wasser von 0° beim Gefrieren zu 109 Volumtheilen Eis aus, welches deshalb auf dem Wasser schwimmt. Die gewaltige Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren hat dessen bekannte Sprengwirkungen auf Röhren etc. zur Folge.

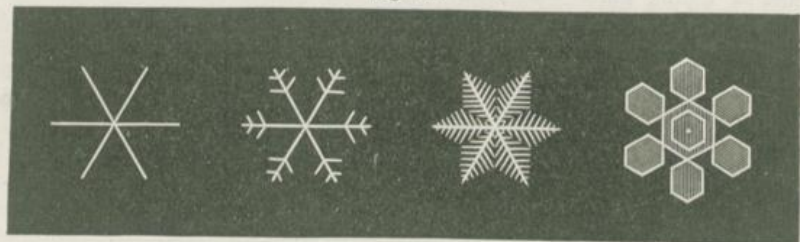
Das Eis krystallisirt hexagonal (mit dem Axenverhältniss $1 : 1.400$), wie man dieses bisweilen sehr schön an Schneeflocken wahrnimmt, die Krystallaggregate bilden, bei denen an einen Mittelkrystall andere Krystalle in der Richtung der drei Nebenaxen angelagert sind; derart entstehen formenreiche regelmässige sechseckige Sterne (Fig. 15).

Erhitzt man Wasser unter gewöhnlichem Druck (760 mm) auf 100° und setzt dann die Wärmezufuhr noch weiter fort, so tritt (ähnlich wie beim Schmelzen des Eises) eine Temperaturänderung während geraumer Zeit nicht mehr ein, dagegen kommt das Wasser in's Sieden und ein Volum desselben verwandelt sich in 1696 Volume Wasserdampf von 100° . Es liegt also der Siedepunkt des Wassers unter 760 mm bei 100° . Während aber die Schmelztemperatur des Wassers (und anderer Substanzen) durch starke Drucke, die das Volum fester und flüssiger

Körper nur sehr wenig beeinflussen, kaum merklich alterirt wird, erhöht sich der Siedepunkt des Wassers (und anderer Substanzen) mit steigendem Drucke ganz bedeutend, da Gase und Dämpfe durch wachsende Drucke nicht nur sehr stark comprimirt, sondern schliesslich auch zu Flüssigkeiten condensirt werden. Mit abnehmendem Drucke sinkt der Siedepunkt des Wassers so sehr, dass schliesslich im luftleeren Raume das Eis aus dem festen Zustand sofort in Wasserdampf, also in den gasförmigen Zustand übergeht.

Beim lebhaften Verdampfen siedenden Wassers befindet sich in dem Raume über der Flüssigkeit — vorausgesetzt, dass der Wasserdampf aus diesem Raume die Luft vollständig verdrängt hat, z. B. in einem Siedekolben mit cylindrischem Halse oder in einer Retorte — stets soviel Wasserdampf als nothwendig ist, um dem Druck der atmosphärischen Luft das Gleichgewicht zu halten; der Wasserdampf ist unter diesen Umständen ein gesättigter Dampf, und was mehr davon entwickelt wird, entströmt sofort dem Gefäss. Ist der über dem Gefäss lagernde Druck beträchtlich geringer als das Mittel von 760 mm im

Fig. 15.



Meeresniveau, wie dies z. B. auf dem Gipfel des Montblanc oder Ortler der Fall ist, so bedarf es von Seiten des ausströmenden Dampfes eines entsprechend geringen Gegendrucks, um dem äusseren Luftdruck das Gleichgewicht zu halten. Das Wasser kommt daher unter geringerem Druck auch bei einer tieferen Temperatur in's Sieden.

Für 100° ist, wie man sich oft ausdrückt, ein Quecksilberdruck von 760 mm das Maass für das Maximum der Spannkraft des Wasserdampfs; diese Grösse lässt sich nicht nur dadurch ermitteln, dass man Wasser zum Sieden erhitzt (dynamische Methode), sondern auch dadurch, dass man misst, eine wie grosse Quecksilbersäule im Barometerrohr durch Wasserdampf von 100° herabgedrückt wird (statische Methode).

Die „Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit unter einem gegebenen Druck“ oder die „Messung der Spannkraft ihrer Dämpfe für eine gegebene Temperatur“ führen, wie man seit geraumer Zeit weiss, zu vollkommen übereinstimmenden Resultaten. Regnault hat dies in einer jeden Zweifel ausschliessenden Weise dargethan durch langjährige sorgfältige Untersuchungen: zunächst 1847 für das Wasser (Mém. de l'Acad. des Sciences, XXI, p. 524), dann 1862 auch für andere flüchtige Substanzen (l. c. XXVI vgl. bes. p. 340 f.), wie den Aether (p. 390), Schwefelkohlenstoff (p. 403), Benzol (p. 429); Brommethyl (p. 452), Aceton (p. 473). Wenn die Ergebnisse der dynamischen und statischen Methode einmal von einander abweichen, so ist dies nach Regnault ein äusserst empfindliches Mittel, um auf Verunreinigungen der betreffenden Substanz zu schliessen.

Eine Tabelle der Spannkraft oder Tension des Wasserdampfes, gemessen durch eine Quecksilbersäule, wie sie nachstehend (nach Regnault) gegeben ist, gestattet daher für jeden Druck die entsprechende Siedetemperatur abzulesen.

Temperatur	Spannkraft in mm	Temperatur	Spannkraft in mm	Temperatur	Spannkraft in mm
— 32° C	0.32	+ 15°	12.70	+ 91°	545.78
— 20°	0.93	16°	13.54	92°	566.76
— 10°	2.09	17°	14.42	93°	588.41
— 0°	4.60	18°	15.36	94°	610.74
+ 1°	4.94	19°	16.37	95°	633.78
+ 2°	5.30	20°	17.39	96°	657.54
+ 3°	5.69	21°	18.50	97°	682.03
+ 4°	6.10	22°	19.66	98°	707.28
+ 5°	6.53	23°	20.89	99°	733.31
+ 6°	7.00	24°	22.18	100°	760.00
+ 7°	7.49	25°	23.55	101°	787.59
+ 8°	8.02	30°	31.55	102°	816.01
+ 9°	8.57	40°	51.91	110°	1075.37
+ 10°	9.17	50°	91.98	120°	1491.28
+ 11°	9.79	60°	148.79	130°	2030.28
+ 12°	10.46	70°	233.09	140°	2717.63
+ 13°	11.16	80°	354.64	150°	3581.23
+ 14°	11.91	90°	525.45	180°	7546.39

Die Tension des Wasserdampfes bei 100°, 760 mm Quecksilber, ist eine Druckgrösse, die man als „1 Atmosphäre“ bezeichnet. Gerade so gut wie Luft oder andere Gase kann man auch den Wasserdampf auf höhere Temperaturen erhitzen; befindet sich hierbei der Wasserdampf in einem geschlossenen Gefäss, so steigt mit der Temperatur zugleich der von ihm auf die Gefässwandungen ausgeübte Druck, seine Tension. Bei 120.6° ist die Tension des gesättigten Wasserdampfes 2 Atmosphären, bei 133.9° beträgt sie 3 Atmosphären, bei 180.3° erreicht sie schon 10 Atmosphären und bei 213° sogar 20 Atmosphären. Mit steigender Temperatur wächst dieselbe also immer stärker und schliesslich sehr rasch.

Bei 365° kann das Wasser noch durch einen Druck von 200 Atmosphären flüssig gehalten werden, indessen oberhalb dieser Temperatur (der kritischen) kann es unter keinem noch so grossen Druck mehr als Flüssigkeit, sondern nur noch als Gas existieren.

Auftreten und Beschaffenheit des natürlichen Wassers.

Das flüssige Wasser tritt hauptsächlich im Meere oder in Seen, in Flüssen und Quellen auf und befindet sich in einem fortwährenden Kreislauf. Hervorgerufen wird derselbe dadurch, dass das Wasser, namentlich des Meeres, unter Einwirkung der Sonnenstrahlen beständig verdunstet und in Dampfform von der atmosphärischen Luft aufgenommen wird, so dass es einen nie ganz fehlenden Bestandtheil der letzteren bildet. Für einen jeden bestimmten Temperaturgrad vermag die Luft nur eine begrenzte Menge von Wasserdampf gelöst mitzuführen (höchstens soviel als ein gleiches Volum eines luftleeren Raumes bei derselben Temperatur aufnimmt, d. h. soviel als dem Maximum der Spannkraft des Wasserdampfes (s. d.) für die betreffende Temperatur entspricht). Kühlt

sich nun die mit Wasserdampf gesättigte, unmittelbar an der Erdoberfläche befindliche Luft nach Sonnenuntergang oder durch Emporsteigen (in Folge ihrer Ausdehnung) auf eine tiefere Temperatur ab, so vermag sie in Folge dieser Abkühlung oft nicht mehr die ursprüngliche Menge von Wasserdampf gelöst zu halten. Der sich dann ausscheidende Wasserdampf wird in Form kleiner Tröpfchen als Thau oder unter 0° als Reif auf den Körpern niedergeschlagen. Sinkt in ähnlicher Weise die Temperatur grösserer Luftschichten unter denjenigen Wärmegrad, für welchen sie eben mit Wasserdampf gesättigt sind und unterhalb dessen die Verdichtung des Wassers sofort beginnt, unter den „Thaupunkt“, dann scheidet sich eine entsprechend grössere Wassermenge in Gestalt kleiner Bläschen und Tröpfchen, als Nebel oder Wolken aus; diese Tröpfchen sinken langsam zu Boden, und wenn sie nicht in wärmere, noch ungesättigte und daher wieder auflösende Luftschichten eintreten, fallen sie in condensirter Form als Regen, gefroren als Schnee oder Hagel, auf die Erdoberfläche nieder. Die durchschnittliche jährliche Höhe des derart dem Boden zugeführten Wassers (die Regenhöhe) beträgt in Wien etwa 45 cm, in Berlin und Paris 57 cm, in Rom 78 cm. Ein grosser Theil dieses Regenwassers verdunstet freilich sofort wieder, ein Theil aber sickert in den Boden je nach dessen Beschaffenheit ein, bis eine undurchlässige Schicht erreicht wird, auf der das Wasser der Schwere gemäss fortfließt und schliesslich als Quelle wieder zu Tage tritt, um zugleich mit dem sofort an der Oberfläche ablaufenden Wasser in Bächen und Flüssen dem Meere wiederum zuzuströmen. Bei der winterlichen Abkühlung einer grösseren Wassermasse, etwa der eines Sees oder Flusses, sinken die kälter und dichter werdenden Wasserschichten von der Oberfläche fortwährend zu Boden, bis die Temperatur von oben bis unten auf $+3.9^{\circ}$ gefallen ist: kühlen sich die höheren Wasserschichten nunmehr unter diese Temperatur, bei welcher das Dichtigkeitsmaximum des Wassers liegt, ab, so werden sie

nicht mehr dichter sondern wiederum specifisch leichter, bleiben daher oben und gefrieren schliesslich zu Eis, das gleichfalls aufschwimmt. In Folge der schlechten Leitungsfähigkeit des Wassers für die Wärme behalten deshalb grössere Wassermengen in ihren tieferen Schichten die Temperatur von $+3.9^{\circ}$ sehr lange und diesem Umstande verdankt man es, dass nicht alle Wasserläufe des Continents eingefroren sind. Durch sehr starke Drucke geht, wie die Gefriertemperatur, auch die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums um ein Geringes herunter.

Da Wasser ein Lösungsmittel ist, welches zahlreiche feste, flüssige und gasförmige Substanzen aufnimmt, so ist das natürlich vorkommende Wasser fast nie chemisch rein. Um reines Wasser zu gewinnen, unterwirft man daher das gewöhnliche Wasser der Destillation, in kleineren Mengen in der Regel aus einem kupfernen Kessel, und condensirt die entweichenden Dämpfe in einem mit Wasser gekühlten Schlangenrohr (Fig. 16).

Fig. 16.



Man beseitigt das zuerst Uebergehende, worin die flüchtigen Verunreinigungen (Ammoniak u. dgl.) enthalten sind, sammelt hierauf die mittleren Antheile als reines destillirtes Wasser, wobei ein mechanisches Ueberspritzen oder Mitreissen durch stürmisches Kochen vermieden werden muss, und lässt schliesslich noch einen Theil im Kessel zurück, damit die anwesenden organischen Substanzen sowie einzelne vielleicht vorhandene Salze nicht zersetzt werden und so das Destillat wieder verunreinigen. — Setzt man dem zu reinigenden Wasser Kaliumpermanganat und Kalihydrat zu, so erhält man nach dem Abdestilliren von etwa 5% ein sehr reines Wasser. Diese Reinigung des Wassers durch Destillation ist von grosser Bedeutung für chemische Arbeiten, wie auch für die Wasserversorgung von Seeschiffen u. s. w. Auf letzteren pflegt man möglichst compendiöse und den Brennstoff gut ausnutzende Destillirapparate aufzustellen.

Die reinsten natürlichen Vorkommnisse des Wassers, das Regenwasser und der Schnee, sind durch einen solchen Destillationsprocess hindurchgegangen. Die Verunreinigungen der Atmosphäre (Staub, Ammoniak aus Fäulnisprocessen, Chlornatrium — besonders an den Meeresküsten, Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure aus dem Schwefelkies bei der Steinkohlenfeuerung oder in der Nähe von Fabriken) werden grösstentheils von dem anfänglich niederfallenden Regen (oder Schnee) beseitigt, der später fallende ist daher sehr rein und kann, wenn er auf geeigneten Flächen gesammelt wurde, als reines Wasser zu den verschiedensten Zwecken benutzt werden. Dasselbe enthält fast nur noch die gewöhnlichen Bestandtheile der Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Ozon und Kohlensäure sowie Spuren von Ammoniumnitrit, resp. -nitrat in geringen, nach den Löslichkeitsverhältnissen jener Substanzen sich richtenden Mengen, insgesammt gegen 3 Volumprocente und auch diese kann man durch Erwärmen leicht entfernen. — Schnee, welcher längere Zeit gelegen hat, weist dagegen wieder verhältnissmässig viel Ammoniak und Schwefelsäure auf.

Indem das Regenwasser den Boden durchdringt, nimmt es aus diesem die darin vorhandenen löslichen Stoffe auf. Während einzelne Quellwasser nur Spuren von fremden Bestandtheilen in Lösung halten, sind andere in Folge der Bodenbeschaffenheit sehr reich daran. — Von den am häufigsten aufgenommenen Stoffen sind in erster Linie die Carbonate des Magnesiums und Calciums, dann diejenigen des Eisens und Mangans zu nennen, welche zwar für sich in Wasser nicht löslich sind, aber durch überschüssige Kohlensäure als Bicarbonate in Lösung gehen. Beim Sieden eines solchen Wassers entweicht die „halbgebundene“ Kohlensäure und die in Wasser fast ganz unlöslichen Carbonate fallen pulverig oder zu festen Absätzen aus (Kesselsteinbildung, an der sich ausser Calcium- und Magnesiumcarbonat ganz besonders auch noch Calciumsulfat theilnimmt, und die nur durch eine Reinigung des Wassers vor der Einführung in die Kessel sicher zu verhindern ist). Das an Erdalkalien reiche Wasser nennt man „hart“, das hieran arme „weich“. — Ausser obiger Carbonaten gibt es andere Salze, welche selten in einem Quell- oder Brunnenwasser fehlen: die Sulfate des Calciums und Magnesiums, ferner die Carbonate, Chloride, Sulfate, Silicate und Nitrate des Natriums und Kaliums. — Als Mineralwasser bezeichnet man diejenigen Quellwasser, die ganz besonders mit Salzen beladen sind oder reichliche Gasmengen, wie Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff enthalten; heisse Quellen werden Thermen genannt, z. B. diejenigen von Wildbad mit 37.5°, Vichy mit 45°, Baden-Baden mit 67°, Karlsbad

mit 75° Wassertemperatur. Kalte, an freiem Kohlendioxyd reiche Wasser nennt man Säuerlinge (Selters), kochsalz- oder chlornatriumreiche: Soolwasser (Kreuznach, Dürkheim), kohlenaures Eisenoxydul durch Vermittelung von Kohlendioxyd gelöst haltende: Stahl- oder Eisenwasser (Pyrmont, Spaa), solche mit Bittersalz und Chlormagnesium Bitterwasser (Friedrichshall), mit Natriumsulfat: Glaubersalzwasser (Marienbad), diejenigen mit Schwefelwasserstoff und Alkalisulfiden: Schwefelwasser (Aachen), während alkalische Wasser neben grösseren Mengen von Natriumbicarbonat noch Chlornatrium und Natriumsulfat führen (Ems), von welchen drei Bestandtheilen die alkalisch-salinischen Wasser ziemlich gleiche Mengen aufweisen (Karlsbad, Teplitz). Die genaue Bestimmung der im Wasser gelösten Substanzen erfordert grosse Uebung und Sorgfalt.

Die fließenden Gewässer enthalten ausser den gelösten Beimengungen noch mechanisch suspendirte Verunreinigungen, namentlich in dichter bevölkerten Gegenden Fäcalsmassen und Abfallstoffe aller Art, welche sich in der Regel schon durch die Trübung des Wassers verrathen. Derartige Verunreinigungen, sowie die mikroskopischen organischen Keime, von denen manche Krankheitserreger sind, lassen sich wenigstens zum grössten Theil durch Filtration entfernen. Für die Wasserversorgung von Städten dienen hierzu grosse Sandfilter, deren untere Schichten aus grossen Steinen und grobem Kies bestehen, während nach oben feiner Kies und eine meistens 60—80 Centimeter hohe Sandschicht (0.5 bis 1 Millimeter grosse Körner) lagern. Diese Sandkörner halten die suspendirten Stoffe und die organischen Keime durch Oberflächenanziehung weit besser zurück, wenn ihnen schon ein geringer Ueberzug anhaftet, als bei etwaiger Verwendung eines durch Erhitzen sterilisirten Sandes. Neuerdings verwendet man mit Vortheil zu demselben Zwecke auch die künstlich hergestellten, sandsteinähnlichen Sandplattenfilter.

Einen sehr beträchtlichen Salzgehalt hat das Meerwasser, im offenen Ocean gegen 3.5%, wovon etwa 2.7% Chlornatrium (s. d.) sind.

Wärmeentwicklung durch chemische Prozesse und Messung derselben mit Hilfe des Wassers.

Für die Erwärmung des nämlichen Gewichts verschiedener Körper von einem bestimmten Temperaturgrad auf einen anderen gleichfalls übereinstimmenden Grad, z. B. von 0° auf 1°, sind in den verschiedenen Fällen verschiedene Wärmemengen erforderlich, aber dasselbe Gewicht jeder einzelnen Substanz braucht für die gleiche Erwärmung, z. B. von 0° auf 1°, auch immer wieder die gleiche Wärmemenge. Man bezeichnet diese für die einzelnen Substanzen durchaus constante Fähigkeit Wärme aufzunehmen als deren „Wärmecapacität“. Die Wärmecapacität des Wassers ist grösser als diejenige irgend einer anderen Substanz; und daher legt man das auch sonst bequeme Wasser gewöhnlich allen quantitativ vergleichenden oder messenden Bestimmungen, besonders in der Thermochemie, zu Grunde. Als Wärmeinheit oder Calorie wird gewöhnlich diejenige Wärmemenge angenommen, welche erforderlich ist, um die Temperatur der Masseneinheit Wasser von einer normalen Anfangstemperatur um einen Grad zu erhöhen; für die Erwärmung von 1 Gramm Wasser um 1° ist eine „kleine Calorie“, für diejenige von 1 Kilogramm Wasser um 1° ist eine „grosse Calorie“ nothwendig. Als Anfangstemperatur ist 0° oder 4° vorgeschlagen worden,

oder es wird, da mit steigender Temperatur der Werth der Calorien um ein Geringes wächst, der hundertste Theil der Gesamtwärme angenommen, welche nöthig ist, um die Gewichtseinheit Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen. Die Calorie ist die Maasseinheit für alle thermochemischen Daten.

Die Wärmemenge, die dem Wasser entzogen werden muss, damit es gefriert, ist genau so gross, wie diejenige, welche man umgekehrt dem Eis wieder zuzuführen hat, um es zu schmelzen: sie beträgt in beiden Fällen 79 Calorien. Mischt man, um dieses für den zweiten Fall zu demonstrieren, 1 Kilogramm Eis von 0° mit 1 Kilogramm Wasser von 79° , so schmilzt das Eis und man erhält 2 Kilogramm Wasser von der Temperatur 0° . Die für die Arbeitsleistung des Schmelzens erforderliche Wärmemenge verschwindet für das Thermometer, indem trotz aller Wärmezufuhr das Eis von 0° nur in Wasser von 0° übergeht, sie wird latent. Mischt man dagegen 1 *kg* Wasser von 0° mit 1 *kg* Wasser von 79° , so erhält man 2 *kg* Wasser von der Durchschnittstemperatur 39.5° .

Die Arbeitsleistung bei Verdampfung des Wassers ist eine sehr grosse, sie beträgt nicht weniger als 536 Calorien, d. h. man verbraucht zur Umwandlung von 1 Gewichtstheil Wasser von 100° in Dampf von derselben Temperatur eine Wärmemenge, welche genügt, um 536 Theile Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen. Diese ganze, bei der Verdampfung des Wassers latent werdende Wärmemenge wird bei der Condensation des Dampfes zu flüssigem Wasser wieder in Freiheit gesetzt.

Der Zusammentritt z. B. von Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser ist von einer ausserordentlich starken Wärmeentbindung begleitet, welche man messen und wie alle Wärmemengen in Calorien genau angeben kann. Solche quantitative Messungen der bei chemischen Processen freiwerdenden Wärme führt man in Calorimetern oder „Wärmemessern“ aus (Fig. 17), indem man dafür Sorge trägt, dass die gesammte entbundene Wärme von einer im Calorimeter befindlichen abgewogenen Wassermenge aufgenommen wird. Die Temperaturerhöhung des Wassers wird durch empfindliche Thermometer bestimmt, und die gesuchte Wärmemenge ergibt sich sofort in kleinen, resp. grossen Calorien, wenn man die in Graden am Thermometer abgelesene Erwärmung mit dem Gewicht des Wassers in Grammen, resp. Kilogrammen multiplicirt. Für Gase, welche sich mit Flamme verbinden, wie der Wasserstoff mit dem Sauerstoff, führt man die Verbrennung zur Bestimmung des Wärmeeffectes in einem mit Hohlraum versehenen Calorimeter, einem Verbrennungscalorimeter, aus (Fig. 18). Dabei ist es natürlich für das Endresultat nicht gleichgiltig, ob das Product als Gas entweicht, oder sich z. B. als tropfbar flüssiges Wasser condensirt: bei der Berechnung hat man im letzteren Falle noch die freiwerdende latente Wärme des sich verflüssigenden Wasserdampfes (Condensationswärme) und die vom Wasser bei der Abkühlung von 100° auf die Calorimetertemperatur abgegebene Wärmemenge von dem direct abgelesenen Resultate bei der Berechnung in Abzug zu bringen. So erhält man in Calorien ausgedrückt die Wärmemenge, welche bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf von 100° , während des Aufeinanderprallens der Atome in Freiheit gesetzt wird. Man berechnet das Resultat, um ganz allgemeine und in den

verschiedensten Fällen vergleichbare Daten zu erhalten, auf die Mengen der zusammentretenden Substanzen in einer Anzahl von Grammen, welche den Atomgewichten entspricht. Da man weiss, dass das Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff (Atomg. = 1) und 1 Atom Sauerstoff (Atomg. = 15.88) zusammengesetzt ist, gibt man in diesem Falle das empirische Resultat so an, dass man sagt: bei der Vereinigung von 2 Gramm Wasserstoff mit 15.88 Gramm Sauerstoff zu Wasserdampf von 100° werden 56.94 grosse Calorien entbunden. Bei der Condensation dieses Wasserdampfes zu tropfbar flüssigem Wasser von 100° werden dann weitere 9.58 grosse Calorien frei [latente Verdampfungswärme $0.536 (2 + 15.88)$], und wenn das Wasser sich von 100° auf 0° abkühlt,

Fig. 17.

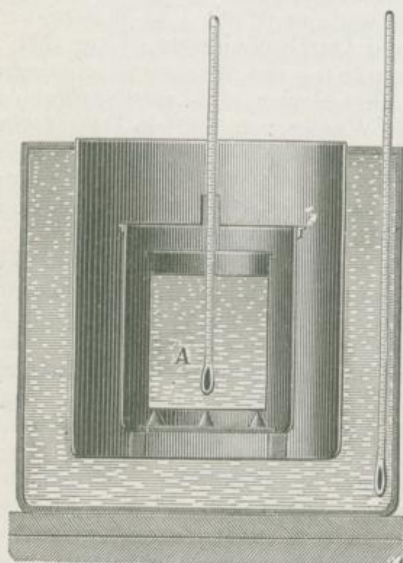
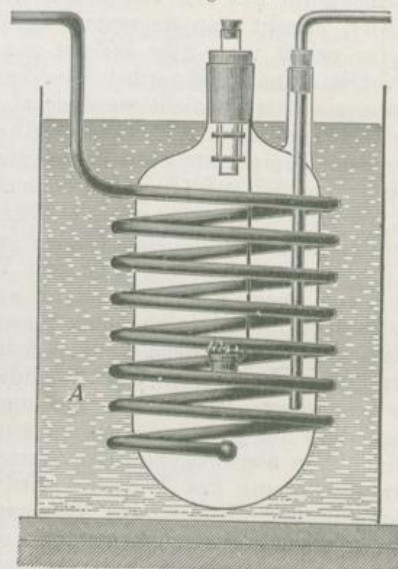


Fig. 18.



werden für 17.88 Gramm nochmals 1.788 grosse Calorien entbunden, so dass bei der Bildung von 17.88 Gramm Wasser von 0° aus seinen Elementen insgesamt rund 68.3 grosse Calorien entbunden werden.

Man kann im Allgemeinen annehmen, dass, je grösser die Wärmeentwicklung bei einem chemischen Prozesse ist, um so stärker auch der dabei stattfindende Zusammenprall der Atome und um so fester deren Aneinanderlagerung sein muss. Die grosse Wärmeentbindung bei seinem Entstehen lässt das Wasser als eine der beständigsten Verbindungen erscheinen; um es zu zerlegen, muss man ihm die ganze bei der Bildung freigewordene Energiemenge wieder zuführen.

Eine praktische Anwendung der grossen Wärmeentwicklung, welche bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff stattfindet, bildet das Knallgasgebläse (Fig. 19). Es ist das eine Wasserstoffflamme, in welche man die zur Verbrennung des Wasserstoffs nöthige Sauerstoffmenge hineinbläst; zu diesem Zwecke hat man besondere Brenner

aus Metallröhren construiert, bei denen gewöhnlich in die Röhre, welcher der Wasserstoff entströmt, noch eine engere Röhre eingesetzt ist, die den Sauerstoff mitten in die Wasserstoffflamme hineinführt. Die nothwendigen Gasmengen pflegt man zwei Gasometern zu entnehmen, deren einer mit Wasserstoff, der andere mit Sauerstoff gefüllt ist. Zur Erzielung der allerhöchsten Temperatur von etwa 2844° muss die Flamme auf einen möglichst kleinen Raum concentrirt sein; der Ueberschuss eines der beiden Gase veranlasst ein stärkeres Rauschen, was durch richtige Einstellung der Gas-

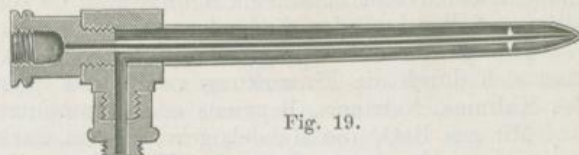


Fig. 19.

hähne leicht zu vermeiden ist. — In der Knallgasflamme schmilzt ein stricknadeldicker Platindraht rasch und das Metall tropft in untergestelltes Wasser; thatsächlich hat die Metallurgie des sehr schwer schmelzbaren Platins seit Einführung des Knallgasgebläses eine vollständige Umwandlung erlitten, da sich so schon 100 kg Platin in einen Block haben giesen lassen. — Ein nicht allzu starker Eisendraht verbrennt in der Knallgasflamme unter glänzendster Lichterscheinung zu geschmolzenem Eisenoxydoxydul, dessen Kugeln weit umher fliegen; besonders wenn man den Eisendraht tief in die Flamme und den dort noch reichlich vorhandenen Sauerstoff hineinhält, ist die Verbrennung des weissglühenden Eisens eine überaus lebhaft. — Körper, die weder schmelzen, noch sich oxydiren, werden durch die Knallgasflamme zum hellsten Weissglühen erhitzt. Dies ist z. B. der Fall bei Kalkcylindern, mit welchen sich auf die Art ein ganz blendendes Licht hervorbringen lässt (Drummond'sches Kalklicht); noch stärker ist das Leuchten von Zirkonerde, Thorerde, sowie von anderen Erden, die man schon durch Gasflammen zum Weissglühen bringen kann.

Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 .

Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich nicht nur zu Wasser, sondern auch — z. B. wenn man bei der Elektrolyse des Wassers an den negativen Pol, wo der Wasserstoff frei wird, Sauerstoff hinleitet — noch in anderen atomistischen Verhältnissen zu Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 . Diese Verbindung wurde 1818 von Thénard bei einer Untersuchung über die Einwirkung von Säuren auf Baryumsperoxyd BaO_2 entdeckt, und in Bezug auf ihre Zusammensetzung und ihr chemisches Verhalten genauer erforscht.

In der Luft findet sich das Wasserstoffsperoxyd fast stets, wenn auch nur spurenweise, und ist hier längere Zeit mit dem Ozon, wegen der Aehnlichkeit beider im Verhalten, verwechselt worden; ebenso begegnet man ihm auch in den atmosphärischen Niederschlägen, im Regenwasser und im Schnee.

Es bildet sich in kleinen Mengen bei vielen Oxydationen, wenn Wasser zugegen ist; oxydirt sich z. B. mit Wasser theilweise überschichteter Phosphor, so findet man hernach in der überstehenden Luft Ozon, im Wasser dagegen Wasserstoffsperoxyd; ebenso entsteht letzteres, wenn man in einer mit Luft gefüllten Flasche Zinkamalgam mit

etwas Wasser schüttelt; beim Zutritt von Luft und Feuchtigkeit zu Terpentinöl und anderen Terpenen. Man pflegt zur Erklärung dieser Bildungsweisen anzunehmen, dass bei einer Oxydation Sauerstoffatome in Freiheit gesetzt werden und sich im Augenblick des Freiwerdens (in statu nascendi) mit Wasser verbinden: $\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}_2$, wie sich auch die Ozonbildung entsprechend erklärt durch die Gleichung: $\text{O}_3 + \text{O} = \text{O}_4$. Dass unter Umständen auch nascirender Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu H_2O_2 verbinden kann, wurde bereits oben erwähnt. Im Einzelfalle herrscht mitunter Ungewissheit, ob die betreffende Bildungsweise auf die eine oder die andere Art zu erklären sei.

Die Darstellung grösserer Mengen von Wasserstoffsperoxyd lässt sich durch die Einwirkung verdünnter Säuren auf die Superoxyde des Kaliums, Natriums, Baryums oder Strontiums ausführen.

Mit aus BaO_2 des Handels gewonnenem, nach feuchtem Baryum-speroxydhydrat, $\text{BaO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, kann man eine Lösung von Wasserstoffsperoxyd am leichtesten in der Art herstellen, dass man das Hydrat unter Umrühren in gut gekühlte verdünnte Schwefelsäure (1:5 Wasser), einträgt, bis letztere nahezu neutralisirt ist. Um eine ganz säurefreie Lösung zu haben, fällt man etwa noch vorhandene Spuren der Schwefelsäure mit Barytwasser vorsichtig aus; für die Ausführung von Reactionen ist dieses indessen nicht erforderlich.

Das im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure vom Wasser, mit dem es sich in jedem Verhältnisse mischt, möglichst befreite Wasserstoffsperoxyd bildet eine syrupdicke, farblose, bitter schmeckende und salpetersäure ähnliche riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.46. Beim Erwärmen zerfällt das concentrirte Wasserstoffsperoxyd mit äusserster Heftigkeit in Wasser und Sauerstoff, $2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Ist das Wasserstoffsperoxyd indessen frei von allen alkalisch reagirenden, sowie von Schwermetall-Verbindungen, namentlich aber auch von festen Körpern jeder Art, dann ist es gegen den Einfluss der Wärme verhältnissmässig widerstandsfähig, und lässt sich durch Concentration unter gewöhnlichem Druck und Destillation im luftverdünnten Raume reinigen. Dreiprocentiges Wasserstoffsperoxyd kann man auf dem Wasserbad in gelinder Wärme (unterhalb 70°) ohne erhebliche Verluste bis ca. 45 Proc. concentriren, worauf seine Flüchtigkeit mit steigender Concentration zunimmt, bis schliesslich bei 68 mm Druck fast vollkommen reines Wasserstoffsperoxyd bei $84-85^\circ$ destillirt.

Dasselbe bildet eine syrupöse wasserklare Flüssigkeit, die an der Luft verdunstet (Wolffenstein, 1894). Die Farbe ist nach Spring in grösseren Schichten blau; das spec. Gew. 1.499. Auch das völlig trockene H_2O_2 , namentlich dessen im luftverdünnten Raume zuletzt übergehender Antheil, kann aus verschiedenen Ursachen sehr heftig explodiren. Für die Formel H_2O_2 des Wasserstoffsperoxydes, und gegen die halbirte Formel OH, spricht nicht nur seine Schwerflüchtigkeit im Vergleich mit Wasser, sondern auch sein leichter Zerfall in Wasser und Sauerstoff und seine Reactionen.

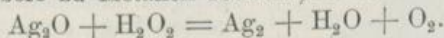
Einen Zerfall in Wasser und Sauerstoff erleidet das wenig beständige Wasserstoffsperoxyd unter dem Einflusse zahlreicher Substanzen, besonders wenn dieselben fein zertheilt sind, ohne dass an den

letzteren eine bleibende Veränderung irgend welcher Art wahrzunehmen wäre; die Wirkung solcher anscheinend ganz unverändert bleibenden Körper bezeichnet man im Allgemeinen als „katalytische“ und sucht sie aus der vorübergehenden Bildung von unbeständigen und daher sich sofort wieder zerlegenden Zwischenproducten zu erklären. So zersetzt sich Wasserstoffsperoxyd, und zwar um so energischer, je concentrirter die Lösung ist, schon bei tiefen Temperaturen unter Sauerstoffentwicklung, beim Hinzufügen von möglichst fein zertheiltem, pulverförmigem Silber, Gold, Platin, Kohle, Mangansperoxyd u. s. w.

Das Sauerstoffatom, welches von dem Wasserstoffsperoxyd so leicht abgegeben wird, entweicht indessen nicht immer als gasförmiger Sauerstoff O_2 , sondern vermag auch, wo ihm dazu Gelegenheit geboten ist, sehr energische Oxydationen auszuführen. In diesem Sinne zeigt das Verhalten des Wasserstoffsperoxydes $H_2O \cdot O$ eine grosse Aehnlichkeit mit demjenigen des Ozons $O_3 \cdot O$. Wie das Ozon bläut auch das Wasserstoffsperoxyd Jodkaliumstärkepapiere, jedoch findet die Erscheinung in diesem Falle ganz bedeutend langsamer statt, wie beim Ozon; durch Zusatz von Eisenvitriollösung, Blutkörperchen etc. kann man indessen diese Reaction auch für das Wasserstoffsperoxyd zu einer sehr empfindlichen machen. Als Oxydationswirkung des Wasserstoffsperoxydes lässt sich ferner die Ausfällung von Baryumsperoxydhydrat, $BaO_2 + 8 H_2O$, aus Barythydratlösungen bezeichnen; angesäuerte Eisenoxydsalze gehen unter Gelbfärbung in Eisenoxydsalze über; wässrige schweflige Säure oxydirt sich zu Schwefelsäure; schwarzes Schwefelblei PbS wird in weisses Bleisulfat $PbSO_4$ umgewandelt.

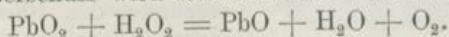
Die Rolle des Wassers bei manchen Oxydationen, für die es erfahrungsgemäss nothwendig ist (viele Metalle oxydiren sich bei gewöhnlicher Temperatur nur in gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser), soll nach Traube auf der intermediären Bildung von Wasserstoffsperoxyd beruhen.

In einer Anzahl von Fällen ruft jedoch das Wasserstoffsperoxyd nicht Oxydations-, sondern eigenthümlicherweise Reductionsercheinungen hervor. Solche treten ein für eine Anzahl von unbeständigen Oxyden (der Edelmetalle) und Superoxyden, deren lose gebundene Sauerstoffatome sich mit dem gleichfalls nur locker gebundenen Sauerstoffatom des Wasserstoffsperoxyds $H_2O \cdot O$ zu gewöhnlichem, gasförmigem Sauerstoff verbinden, welcher natürlich sofort entweicht. Auf diese leicht verständliche Weise werden die Oxyde des Silbers, Goldes, Platins, Quecksilbers zu Metallen reducirt, z. B.

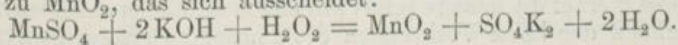


Unter Umständen veranlasst das Wasserstoffsperoxyd Oxydationen und Reductionen nacheinander.

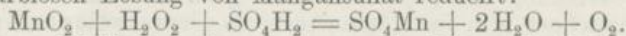
Aus Bleiessiglösung schlägt es etwas braunes Bleisperoxyd nieder, durch einen Ueberschuss wird letzteres wieder reducirt:



Eine alkalische Wasserstoffsperoxydlösung oxydirt Mangansulfatlösung zu MnO_2 , das sich ausscheidet:



Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird umgekehrt MnO_2 zu einer nahezu farblosen Lösung von Mangansulfat reducirt:



Ebenso wird die angesäuerte purpurrothe Lösung des Kaliumpermanganats durch Wasserstoffsperoxyd unter Sauerstoffentwicklung entfärbt:

$$2\text{MnO}_4\text{K} + 3\text{SO}_4\text{H}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{SO}_4\text{Mn} + \text{SO}_4\text{K}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2.$$

Bei Aufsuchung des Wasserstoffsperoxyds kann man die Jodstärkereaction verwenden, obwohl dieselbe eine sichere Unterscheidung von Ozon und den höheren Oxyden des Stickstoffs nicht gestattet. Noch nicht erklärt ist eine besonders empfindliche und charakteristische Reaction mit Chromsäure, welche in Lösung mit Wasserstoffsperoxyd sogleich eine indigoblaue Färbung gibt, die beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht, während die darunter befindliche Flüssigkeit sich entfärbt; indessen zersetzt sich der blaue Körper schon nach kurzer Zeit.

Dadurch, dass das Wasserstoffsperoxyd blankes Silberblech nicht angreift, unterscheidet es sich deutlich von dem das Silber energisch oxydierenden Ozon (s. d.).

Die quantitative Prüfung einer wässrigen Lösung auf ihren Procentgehalt an Wasserstoffsperoxyd geschieht auf maassanalytischem Wege, indem man mit Schwefelsäure ansäuert und durch Kaliumpermanganat von bekanntem Gehalt titirt.

Verwendung findet das Wasserstoffsperoxyd u. a. als Bleichmittel, Antisepticum, Oxydationsmittel.

3. Stickstoff.

$$\text{N} = 14.04.$$

Der Stickstoff (von der älteren Benennung „Azote“ — das Leben nicht erhaltend — lateinisch auch als Nitrogenium, Salpetererzeuger, bezeichnet) findet sich in freiem Zustande in der atmosphärischen Luft und macht etwa $\frac{4}{5}$ von deren Volum aus. Stickstoff in gebundener Form ist in den salpetersauren Salzen und im Ammoniak NH_3 enthalten, sowie in zahlreichen, dem Thier- oder Pflanzenreich entstammenden Kohlenstoffverbindungen.

Die einfachste Methode zur Gewinnung von Stickstoff besteht darin, dass man der Luft ihren zweiten Hauptbestandtheil, den Sauerstoff,

Fig. 20.



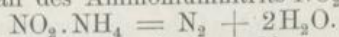
entzieht. Wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff ist hierzu der gelbe Phosphor besonders geeignet. Man legt ein abgetrocknetes Stück desselben in ein auf Wasser (zweckmässig auf einer flachen untergelegten Korkscheibe, deren wagerechte Lage durch Holzstäbchen gesichert wird) schwimmendes Porzellanschälchen, setzt eine grosse tubulirte Glocke über (die jedoch den Boden nicht eng berühren darf), entzündet den Phosphor vermittelst eines langen am Ende erwärmten Drahts, den man leicht durch die Tubulatur hindurch einführen kann und verschliesst hierauf die letztere sofort mit einem luftdicht passenden Stopfen. Entsprechend der beim Verbrennen des Phosphors erfolgenden starken

Erwärmung dehnt sich die durch das Wasser in der Glocke abgesperrte Luft vorübergehend aus, steigt aber dann bald über das ursprüngliche Niveau (Fig. 20) und hat, nachdem die weissen Nebel von Phosphor-pentoxyd sich im Wasser gelöst haben, etwa $\frac{1}{5}$ ihres Volums, den Sauerstoff, eingebüsst. Der zurückbleibende Stickstoff ist noch von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd zu befreien und enthält ausserdem das in der Luft vorhandene Argon (s. d.).

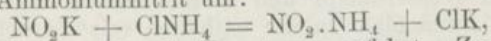
Man kann den Stickstoff der Luft ferner dadurch isoliren, dass man zur Absorption von Kohlendioxyd und Wasserdampf die Luft zunächst durch Kalilauge und Schwefelsäure (oder über Chlorcalcium) leitet und hierauf eine glühende mit Kupferdrehspähnen gefüllte Röhre passiren lässt, wobei der Luftsauerstoff unter Bildung von Kupferoxyd ganz zurückgehalten wird. Durch manche Reagentien wird schon bei gewöhnlicher Temperatur der Sauerstoff aus der Luft entfernt: hierzu geeignet sind neben dem gelben Phosphor eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, Kupferchlorür in salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung, in Wasser gelöstes Kaliumsulfid oder feuchtes Eisensulfid und besonders frischgefälltes Eisenoxydulhydrat.

Das Stickstoffgas besteht, wie sich aus seinem Gesamtverhalten ergibt, aus kleinsten Theilchen oder Moleculen, deren jedes 2 Atome enthält, und wird daher N_2 geschrieben; es ist hierin also dem Sauerstoff, Wasserstoff und anderen Elementargasen analog.

Eine sehr bequeme Darstellungsmethode des reinen Stickstoffs beruht auf dem Zerfall des Ammoniumnitrits $NO_2 \cdot NH_4$ in der Wärme:



Anstatt das trockne Salz in einer kleinen Glasretorte zu erhitzen, kann man auch eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumnitrit und Chlorammonium in einer Kochflasche erwärmen. Die beiden Salze setzen sich dabei zu Ammoniumnitrit um:



welches dann die vorstehende Zersetzung erfährt. Zur Neutralisation des im Kaliumnitrit enthaltenen Alkalis und Oxydation sich bildender Stickoxyde fügt man zweckmässig noch Kaliumbichromat zu.

Ammoniumbichromat $Cr_2O_7 \cdot (NH_4)_2$ — ebenso ein Gemenge von Salmiak und $Cr_2O_7 \cdot K_2$ — zerfällt in Wasser, Chromoxyd und Stickstoff.

Stickstoff lässt sich auch leicht durch Einwirkung von Chlorgas auf wässriges Ammoniak erhalten: $8NH_3 + 3Cl_2 = 6ClNH_4 + N_2$. Da bei Einwirkung von Chlor auf Chlorammoniumlösung sich der gefährliche Chlorstickstoff bildet, muss man mit ganz besonderer Vorsicht darauf sehen, dass bis zuletzt Ammoniak im Ueberschuss bleibt.

Der **Stickstoff** ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas vom specifischen Gewichte 0.9713; 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1.2505 g. Unter dem Drucke von 760 mm (= 1 Atmosphäre) siedet verflüssigter Stickstoff bei -194.4° , unter einem Drucke von 35 Atmosphären bei -146° ; diese letztere Temperatur ist die „kritische Temperatur“ des Stickstoffs, da es bei weniger tiefen Temperaturen durch keinen noch so starken Druck gelingt, dieses Gas zu verflüssigen. Das specifische Gewicht des flüssigen Stickstoffs beträgt bei $-194.4^\circ = 0.885$ (Wasser = 1). Wenn flüssiger Stickstoff einem Minderdruck von nur

60 mm ausgesetzt wird, kühlt er sich auf -214° ab und erstarrt hierbei. Unter einem Druck von 4 mm sinkt die Temperatur des Stickstoffs sogar auf -225° . In Wasser löst sich der Stickstoff äusserst wenig, da 1 Volum Wasser bei 0° nur 0.02035 Vol. Stickstoff aufnimmt.

Sein chemisches Gesamtverhalten lässt den elementaren Stickstoff als eines der indifferentesten Elemente erscheinen, welches sich nur mit wenigen anderen direct vereinigt. Der Stickstoff der Luft verbindet sich mit deren Sauerstoff unter dem Einflusse elektrischer Entladungen zu N_2O_3 ; durch einen starken Wechselstrom erhält man sogar eine bogenförmige Flamme von brennendem Stickstoff, die jedoch leicht erlischt, da die Entzündungstemperatur des Stickstoffs von der bei seiner Verbrennung erzeugten Hitze nicht hervorgebracht wird. Mit einigen Metallen verbindet sich der Stickstoff gleichfalls direct; beispielsweise wird er von Lithium schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam aufgenommen, indem Li_3N entsteht; von glühendem Magnesium wird er unter Bildung von Magnesiumnitrid Mg_3N_2 absorbirt. Den Verbrennungs- und Athmungsprocess unterhält er nicht: eine angezündete Kerze oder ein Holzspahn erlöschen in ihm sofort und Thiere gehen in Folge der Sauerstoffentziehung unter Erstickungsercheinungen zu Grunde. Auf indirectem Wege kann man den Stickstoff jedoch mit vielen anderen Grundstoffen verbinden, und gelangt dann zu, einer sehr grossen Anzahl theoretisch oder praktisch interessanter Substanzen.

Atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft besteht vorzugsweise aus dem Gemisch zweier gasförmiger Elemente, des Sauerstoffs (21 Raumtheile) und des Stickstoffs (78,06 Raumtheile), sowie einer kleinen Menge des 1894 entdeckten Argon (etwa 0,94 Raumtheil); ferner sind ihr stets geringe Mengen Wasserdampf und Kohlendioxyd beigemischt; spureweise ist auch Ammoniak in ihr enthalten (als Carbonat, Nitrit oder Nitrat); bisweilen ebenso Wasserstoffsuperoxyd. Gerade alle diese, theilweise der Quantität nach recht untergeordneten Beimengungen der Luft sind neben dem Sauerstoff von hervorragender Bedeutung für das Leben und die Ernährung der organisirten Welt. Dem Stickstoff kommt eine wichtige Rolle als indifferentes Verdünnungsmittel des Sauerstoffs zu, der für sich allein die Verbrennungs- und Athmungsprocesses mit einer alles vernichtenden Energie unterhalten würde. Der in nicht filtrirter Luft stets enthaltene Staub besteht aus äusserst feinen Theilchen Kochsalz, Gyps, organischen Substanzen oder organischen Keimen. Aus localen Ursachen enthält die Luft noch andere, nur örtliche Beimengungen, z. B. SO_2 .

Die „atmosphärische Luft“ galt von Aristoteles bis zum 17. Jahrhundert, ebenso wie Wasser, Feuer und Erde, als ein einfacher Stoff. Mit dem Namen Luft bezeichnete man früher alle Gase; so wurde z. B. der Wasserstoff „brennbare Luft“ genannt, der Sauerstoff „dephlogistisirte Luft“, das Kohlendioxyd „fixe Luft“, der Schwefelwasserstoff „hepatische Luft“, der Stickstoff „phlogistisirte oder mephitische“ Luft; man ging dabei von der Ansicht aus, dass in allen diesen Fällen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Luft durch die Gegenwart von Beimengungen wesentlich verändert seien. Allmählich begann man auch die reine atmosphärische Luft selbst als eine Mischung verschiedener gasförmiger Substanzen zu betrachten. Van Helmont

(1577—1644) nahm wahr, dass in einem durch Wasser abgesperrten Gefässe ein brennendes Licht nach Aufzehrung einer gewissen Luftmenge erlischt. Fast um dieselbe Zeit betrachtete man auch schon das Athmen als einen der Verbrennung ähnlichen und von der Luft abhängigen Vorgang, wie dies namentlich Mayow um 1668 nachwies.

Deutlich zeigte Rutherford 1772, dass die Luft durch den Athmungsprocess nicht nur mit Kohlendioxyd beladen und „verdorben“ werde, sondern dass sie von vorne herein einen Bestandtheil enthält, welcher an und für sich die Athmung nicht ermöglicht. Diesen letzteren gasförmigen Bestandtheil isolirte er, indem er aus der Luft, in welcher Thiere geathmet hatten, das Kohlendioxyd durch Kalilauge entfernte. Priestley, der bedeutendste Entdecker auf dem Gebiete der Chemie der Gase, wiederholte diesen Versuch sofort, indem er der Luft den die Verbrennung unterhaltenden Theil durch glühende Kohlen entzog; nach Entfernung des gebildeten Kohlendioxydes vermittelst Kalkwasser blieben $\frac{4}{5}$ des ursprünglichen Luftvolumens übrig. Eine zutreffende Schlussfolgerung zog derselbe als eifriger Anhänger der Phlogistontheorie hieraus freilich noch nicht. Dagegen gelang es ihm, nach Anstellung anderer nur theilweise befriedigender Experimente (wie z. B. Erhitzen von Salpeter in einem Flintenlauf), am 1. August 1774 den die Verbrennung unterhaltenden Theil der Luft, den Sauerstoff, durch Erhitzen von rothem Quecksilberoxyd rein zu gewinnen (S. 5 und 10).

In Folge dieser Entdeckungen betrachtete Lavoisier, der das Experiment zu theoretischen Schlussfolgerungen mit grösserer Schärfe zu verwerthen wusste wie seine sämmtlichen Zeitgenossen, die Luft im Wesentlichen als ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff. Er zeigte 1787, dass der als „phlogistisirte“ oder „mephitische Luft“ benannte Theil der Atmosphäre ein einfacher Körper, ein chemisches Element, ist und nannte denselben Azote oder Stickstoff (von α privativum und ζωπίζος, das Leben unterhaltend). Einer von Scheele (der fast zur gleichen Zeit wie Priestley und unabhängig von letzterem den Sauerstoff aufgefunden hatte) bereits 1777 gemachten Behauptung: „Die Luft ist aus Gasen von zweierlei Art zusammengesetzt,“ wurde seitdem nicht mehr widersprochen. Indessen hatte schon Cavendish 1785 beobachtet, dass der Luftstickstoff, wenn man durch sein Gemenge mit viel Sauerstoff in Gegenwart von Kalilauge den Inductionsfunken hindurchschlagen lässt, nicht völlig aufgezehrt wird. Vielmehr bleibt unter solchen Umständen nach Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs stets ein völlig indifferentes Gas zurück. Diese Beobachtung wurde aber von dem Genannten wie auch von Lavoisier und Anderen nicht weiter verfolgt, und daher in dem indifferenten, dem Stickstoff beigemengten Gase, von dem wir trotz seiner geringen Menge jährlich etwa 7 Cubikmeter einathmen, ein eigenartiger Stoff, das „Argon“, erst 1894 durch Lord Rayleigh und W. Ramsay aufgefunden.

Bereits um 1785 zeigte Bergman, dass auch Kohlendioxyd stets in der Atmosphäre enthalten ist, mit Hilfe der Beobachtung, die den Arbeiten von Black u. Aa. über jenes Gas entnommen wurde, dass die ätzenden Alkalien und gebrannter Kalk an der Luft in Carbonate übergehen. Bergman glaubte die Ursache des Kohlendioxydgehalts der Luft hauptsächlich in der Athmung zu finden.

Die Geschichte von der Entwicklung dieser Erkenntnisse erscheint deshalb so wichtig, weil sie auf's Engste verknüpft ist mit der Entdeckung der übrigen oben genannten luftförmigen Körper als verschiedenartiger, chemischer Individuen. Indem man die stoffliche Verschiedenheit aller dieser Gase erkannte, gab man ihnen die noch jetzt gebräuchlichen Bezeichnungen, und der Name Luft verblieb von da an der Atmosphäre (von ἀτμός, Dunst und σφαίρα, Kugel). —

So wurde das jetzige Zeitalter der Chemie durch die Erkenntniss der Zusammensetzung von Wasser und Luft eingeleitet, und die hierbei als stichhaltig befundenen Methoden und Resultate bilden noch heute die Grundlage für das chemische Lehrgebäude.

Die richtige Anschauung in Betreff der Zusammensetzung der Luft konnte sich erst Bahn brechen, nachdem die irrthümliche Meinung, dass dieselbe als ein Element, welches nach oben strebe, keine Schwere habe, einer richtigeren Auffassung gewichen war. Es war dies geschehen,

als Torricelli, der Schüler Galilei's, 1643 das Quecksilberbarometer fand und erklärte. Man hatte beobachtet, dass Wasser sich durch Saugpumpen in Röhren nicht höher als 32 Fuss heben lasse; Torricelli hielt es für interessant, nachzusehen, ob nicht eine andere schwerere Flüssigkeit eine ähnliche Erscheinung mit geringerer Höhe zeigen werde. Als in der That eine längere, an einem Ende verschlossene Glasröhre mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt mit dem offenen Ende in ein grösseres Quecksilbergefäss eingetaucht wurde, sank die Quecksilbersäule in der Röhre bis auf eine Höhe von 28 Zoll hinab und dort stellte sich das Quecksilber dauernd ein. Da das Quecksilber 13·6 mal schwerer als Wasser ist, wog eine in einer genügend langen oben verschlossenen Röhre möglichst hoch aufsteigende Wassersäule ebenso viel wie eine Quecksilbersäule von genau dem gleichen Querschnitt: $\frac{32}{13\cdot6}$ Fuss sind

28 Zoll. Die Flüssigkeiten steigen in einer oben verschlossenen Röhre also nur so hoch, dass sie einen bestimmten Druck nach unten ausüben. Deshalb bezeichnete Torricelli als Ursache des Aufstiegens direct den Luftdruck, welcher schwere Flüssigkeiten in einer oben verschlossenen, luftleeren Röhre in die Höhe treibt und auf diese Weise gemessen werden könne. Dass das Quecksilber im Barometer (wie das Instrument freilich erst später von Boyle genannt wurde) in Folge der Schwankungen des Luftdruckes seine Höhe in der Röhre fast stündlich ein geringes änderte, wurde auch gleich bemerkt. Die Frage wurde definitiv entschieden, als Pascal 1648 den Zusammenhang der Barometerhöhe mit der Erhebung über die Erdoberfläche nachwies (bei Besteigung des Puy de Dôme fiel die Quecksilbersäule eines auf diesen Berg hinaufgetragenen Barometers während des ganzen Verlaufs der Besteigung) und als Otto von Guericke um 1654 die Luftpumpe erfand und mit seinen „Magdeburger Halbkugeln“ dem Luftdruck Pferdekräfte entgegensetzte.

Als normalen mittleren Barometerstand bei 0° und in der Höhe des Meeres nimmt man gewöhnlich 760 Millimeter an und den Druck einer Quecksilbersäule von dieser Höhe (den normalen oder gewöhnlichen Luftdruck) bezeichnet man als den Druck von 1 Atmosphäre; es entspricht dieses einem Druck von 1033·3 Gramm auf den Quadratcentimeter. Es wiegt 1 Liter trockene Luft unter dem 45. Breitengrade bei mittlerem Barometerstand und bei 0° 1·29306 Gramm. Das Volum von 1 Gramm Luft beträgt somit 773 Cubikcentimeter. Luft ist 14·388mal schwerer als ein gleiches Volum Wasserstoffgas. Bei der Verflüssigung der Luft durch sehr tiefe Temperatur und starken Druck condensiren sich ihre beiden Bestandtheile zu einer homogenen, bei etwa — 192° siedenden Flüssigkeit.

Bestandtheile der atmosphärischen Luft.

Von der quantitativen Zusammensetzung der Luft glaubte man anfänglich irrigerweise, sie wechsele innerhalb sehr weiter Grenzen (der Sauerstoff sollte sogar von 18 bis zu 25 Volumprocenten schwanken können), und man nannte daher die zu diesen Bestimmungen gebrauchten

Messröhren Eudiometer (von εὐδία, heiteres Wetter). Cavendish untersuchte diese Frage von 1781 an und kam schliesslich zu dem Ergebniss, dass die Luft immer die gleichen Mischungsverhältnisse ihrer Bestandtheile aufweist; wie er zeigte, befinden sich in 100 Volumtheilen 20·8 Theile Sauerstoff und 79·2 Theile Stickstoff (der argonhaltig ist).

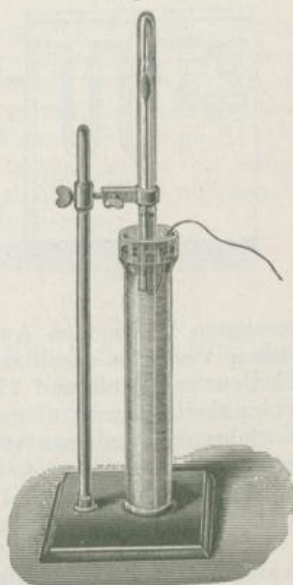
Die eudiometrische Methode, wie sie nicht nur für die Untersuchung der Luft, sondern auch für die Analyse anderer gasförmiger Substanzen von der grössten Wichtigkeit ist, soll im nachfolgenden Abschnitt näher besprochen werden.

Ein von Liebig ausgearbeitetes Verfahren, welches sich in den Fällen empfiehlt, wo man den Sauerstoffgehalt der Luft in geschlossenen Räumen etc. in kurzer Zeit und ohne complicirten Apparat bestimmen will, gründet sich auf ältere Beobachtungen, nach welchen Sauerstoff durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure rasch aufgenommen wird. Man füllt ein in $\frac{1}{10}$ cm^3 getheiltes, etwa 30 cm^3 haltendes Absorptionsrohr in einem Cylinder über Quecksilber zu etwa $\frac{2}{3}$ mit der zu prüfenden Luft und misst das durch Quecksilber abgesperrte Luftvolum. Sind grössere Mengen Kohlendioxyd zugegen, so trocknet man zuerst die Luft durch eine um einen geknäulten Platindraht gegossene Chlorcalciumkugel, gibt hierauf mit Hilfe einer hakenförmig gebogenen Pipette Kalilauge (1 KOH : 2 Wasser) in die Absorptionsröhre und bestimmt die Volumabnahme für das Kohlendioxyd. Hierauf fügt man vermittelst einer ähnlichen Pipette eine etwa 20procentige wässrige Pyrogallussäurelösung zu (die Hälfte vom Volum der Kalilauge), schüttelt zur Beförderung der Sauerstoffabsorption um und misst schliesslich das Volum des zurückgebliebenen Stickstoffs. Die Methode ist sehr bequem, aber nicht ganz frei von kleinen Fehlerquellen.

Wie schon gelegentlich der Gewinnung des Stickstoffs bemerkt wurde, kann man der Luft den Sauerstoffgehalt leicht auch durch Phosphor entziehen. Zu einem Demonstrationsversuch bringt man die Luft über Wasser in ein Absorptiometer, markirt, nachdem man die Röhre bis zu gleichen Niveaus in's Wasser getaucht, durch einen Kautschukring und schiebt eine an einem Draht, durch Umwicklung unter Wasser, befestigte gelbe Phosphorstange in den oberen Theil der Absorptionsröhre: die Volumverminderung beginnt bald, ist bei Sommertemperatur nach 2 bis 3 Stunden vollendet und beträgt, nachdem man die 1 bis 2 cm^3 verdrängende Phosphorstange wieder entfernt hat, ziemlich genau $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Luftvolums (Fig. 21).

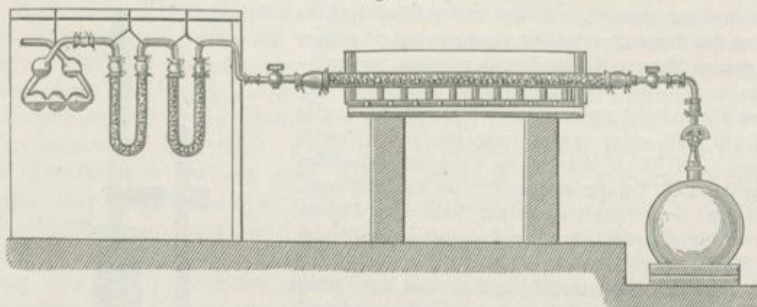
Die Analyse der atmosphärischen Luft lässt sich ferner durch die Gewichtsbestimmung ihrer Bestandtheile ausführen. Sehr genaue Resultate erhielten Dumas und Boussingault 1841, indem sie einen grossen Ballon (Fig. 22) vollständig auspumpten, wogen und ohne dessen Verschlusshahn zu öffnen, mit einer reines Kupfer enthaltenden, gleichfalls gewogenen Röhre verbanden; in letztere konnte die zu untersuchende

Fig. 21.



Luft nur eintreten, nachdem sie Trockenröhren passirt hatte, deren erstere Kalilauge zur Aufnahme des Kohlendioxydgehalts der Luft, deren letztere, gefüllt mit Bimsteinstücken, Schwefelsäure zum Zurückhalten des Wasserdampfes und Ammoniaks, enthielt. Nunmehr wurde das Rohr mit dem metallischen Kupfer zum Glühen erhitzt, der Verschlussahn des evacuirten Ballons sehr allmählich geöffnet, und so bis zur Füllung des letzteren Luft in den Apparat eingesaugt. Die durch die Schwefelsäure und Kalilauge gereinigte Luft gibt unter diesen Umständen ihren ganzen Sauerstoffgehalt an das glühende Kupfer ab, welches sich dabei zu Kupferoxyd oxydirt, so dass in den Ballon nur reiner Stickstoff einströmt. Nach Beendigung des Versuchs und Schliessens des Hahnes wägt man Ballon und Röhre nochmals; die Gewichtszunahme des Ballons ergibt den Stickstoffgehalt, diejenige der Kupferröhre den Sauerstoffgehalt der durch-

Fig. 22.



gesaugten Luftmenge. Aus diesem, auch von anderen Chemikern wiederholten Versuche ergab sich, dass die Luft dem Gewichte nach aus 23 Theilen Sauerstoff und 77 Theilen Stickstoff besteht (woraus sich 20·8 Volumtheile Sauerstoff und 79·2 Volumtheile Stickstoff berechnen); das Verfahren ist indessen etwas weniger genau als das eudiometrische. Aus den Beobachtungen von Rayleigh und Ramsay geht hervor, dass in der Luft etwa 0·93 Proc. und daher im Stickstoff der Luft etwa 1·18 Proc. des äusserst indifferenten Argongases (s. d.) enthalten ist.

Die quantitative Bestimmung des Kohlendioxyd- und des Wasserdampfgehalts der Luft erscheint in einzelnen Fällen von Interesse; sie wird ausgeführt, indem man durch langsames Auslaufenlassen eines mit Wasser gefüllten Aspirators von bekanntem Voluminhalt Luft durch abgewogene Chlorecalcium- oder Schwefelsäureröhren, welche den Wasserdampf, und durch abgewogene Röhren mit Kalihydrat, welche das Kohlendioxyd absorbiren, hindurchsaugt; hierauf wird die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate bestimmt. — Den Kohlendioxydgehalt kann man auch so feststellen, dass man die Luft in einer verschlossenen Flasche mit einem abgemessenen Quantum Barytwasser von bekanntem Wirkungswerth schüttelt, die überschüssige Barytlösung von dem ausgeschiedenen Baryumcarbonat ($\text{BaO}_2\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO}_3\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$) trennt und den Verbrauch an Baryt, somit auch indirect die Menge der vorhanden gewesenen Kohlensäure, durch eine Titration (volumetrische Messung) des unangegriffenen Barythydrats, mit einer Oxalsäurelösung, ermittelt.

Der Kohlendioxydgehalt der Luft unterliegt verhältnissmässig grösseren Schwankungen, als der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt: die Luft auf dem Festlande enthält in 100 Volumtheilen meistens etwa 0.03 Volumtheile (oder in 100 Gewichtstheilen 0.05 Gewichtstheile) Kohlendioxyd, nach neueren Untersuchungen gleichviel über dem Festlande, wie über dem Meere. Bewohnte Räume, oder solche, in denen Verbrennung organischer Materien stattfindet, können bei Mangel an Lüftung soviel Kohlendioxyd enthalten, dass dieses der Athmung schadet. Obwohl der Procentgehalt der Atmosphäre an Kohlendioxyd ein äusserst geringer ist, wiegt die Gesamtmenge dieses in der atmosphärischen Luft enthaltenen Gases doch über 3000 Billionen Kilogramm. Es ist das Material, welchem der Pflanzenorganismus mittelst des Assimilationsprocesses unter dem Einflusse des Lichtes seinen Kohlenstoffgehalt entnimmt, und daher sinkt auf dem Festlande während des Tages der Kohlendioxydgehalt um ein Geringes.

Abgesehen von dem in flüssigen Tröpfchen oder Bläschen bereits abgeschiedenen Wasser enthält die Atmosphäre sehr wechselnde Mengen von gasförmigem Wasserdampf. Dabei kann ein bestimmter Raum unter gewöhnlichem Druck für jeden Temperaturgrad höchstens eine bestimmte, von der Spannung oder Tension des Wassers abhängige Menge als Gas aufnehmen. Bei der Abkühlung scheidet sich sofort das überschüssige Wasser als Regen, Schnee oder Hagel aus. Ein Cubikmeter mit Wasserdampf völlig gesättigter Luft enthält hiervon:

bei — 10°	2.284 Gramm	+ 25°	22.843 Gramm
0°	4.871 "	30°	30.095 "
10°	9.363 "	40°	50.700 "
20°	17.157 "	100°	588.730 "

Ein gleichfalls immer vorhandener Bestandtheil der Luft ist das Ammoniak, welches als Carbonat, Nitrat oder Nitrit vorkommt. Die Menge desselben ist so gering, dass sie bei den gewöhnlichen Luftanalysen geradezu vernachlässigt werden kann. Nichts destoweniger hat das Ammoniak der Luft als Quelle des Stickstoffgehalts der Pflanzen eine sehr grosse Bedeutung. Vom Regenwasser werden diese Salze leicht aufgenommen, und sind in demselben dann, wenn auch stets nur in Spuren, nachweisbar.

Die grosse Constanz in der Zusammensetzung der Luft hat vorübergehend eine Discussion darüber veranlasst, ob die Luft nicht doch etwa als eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff zu betrachten sei, wie das Wasser eine solche von Sauerstoff und Wasserstoff ist. Gegen diese Möglichkeit spricht aber, dass die Luft ihre Bestandtheile nicht, wie alle chemischen Verbindungen, in atomistischen Verhältnissen besitzt; dass beim Vermengen von Sauerstoff und Stickstoff zu Luft nicht die geringste Wärmeentwicklung wahrnehmbar ist, während dieselbe doch sonst bei der Vereinigung von Gasen stets leicht beobachtet werden kann; auch gegen Wasser verhält sie sich in Absorptionsröhren etc. wie ein Gasgemisch, indem die in Wasser aufgelöste Luft aus 34.91 Volumtheilen Sauerstoff und 65.09 Volumtheilen Stickstoff besteht und ebenso lassen sich Sauerstoff und Stickstoff der Luft durch rein mechanische Hilfsmittel (Diffusion) trennen — woraus sich ergibt, dass die

Luft nicht als Ganzes, sondern ihre Gemengtheile, jeder für sich genau nach Maassgabe seiner Löslichkeit und der Sauerstoff daher am reichlichsten, vom Wasser aufgenommen werden. Das constante Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff, welches sich aus den neueren Analysen von Bunsen, Regnault, Dumas, Stas u. Aa. ergeben hat, rührt daher, dass dem übrigens Angesichts des ungeheuren Luftquantums nur geringfügigen Sauerstoffverbrauch beim Athmungsprocess der Thiere und bei Oxydationen eine Sauerstoffentbindung beim Assimilationsprocess der Pflanzen gegenüber steht; zum Ausgleich localer Abweichungen tragen ausserdem die beständigen Luftströmungen bei.

Mit Hilfe der Spectralanalyse (s. d.) wurden neuerdings zwei, gegen die sämmtlichen chemischen Elemente auffallend indifferente und anscheinend zur Bildung von Verbindungen nicht befähigte Gase entdeckt, das Argon, welches vorzugsweise in der Atmosphäre der Erde aufzutreten scheint, und das Helium, welches einen Bestandtheil der Photosphäre (Leuchthülle) der Sonne bildet. Während das Argon bei der Diffusion und ähnlichen Prüfungen sich wie ein durchaus einheitlicher Körper verhält, lässt sich das Helium durch Diffusion in zwei Gase von merklich verschiedenen Eigenschaften zerlegen und erscheint auch aus anderen Gründen als ein Gemenge zweier ähnlicher Gase. Abgesehen hiervon spricht für die einatomige, also auch nach den heutigen Anschauungen elementare Natur sowohl des Argons wie des Heliums, dass das Verhältniss ihrer specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volum 1,66 ist; ferner die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und Anderes.

Argon.

Ueber einen neuen, der Quantität nach neben Sauerstoff und Stickstoff freilich sehr zurücktretenden und hinsichtlich seiner chemischen Natur noch nicht ganz aufgeklärten gasförmigen Bestandtheil der Luft erschienen überraschende Mittheilungen seit September 1894 von Lord Rayleigh und W. Ramsay (vgl. bes. Proc. Roy. Soc., Sitzung vom 31. Jan. 1895). Der Erstere dieser Beiden hatte 1892 gefunden, dass der atmosphärische Stickstoff ein um den scheinbar unbedeutenden, aber völlig constanten Betrag von ca. 0,5 Proc. höheres specifisches Gewicht besitzt, als der aus chemischen Verbindungen, z. B. aus Ammoniumnitrit, isolirte Stickstoff, und die weitere Forschung führte zu der merkwürdigen Entdeckung, dass dies von der Beimengung eines bis dahin völlig übersehenen, specifisch schwereren Gases herrührt. Absorbirt man den Sauerstoff der getrockneten Luft durch rothglühendes Kupfer, und sodann den Stickstoff durch rothglühendes Magnesium (wobei sich Magnesiumnitrid bildet) oder durch Lithium, dann hinterbleibt, wie Ramsay darthat, ein völlig indifferentes Gas, das man über Quecksilber auffangen kann. Dasselbe lässt sich, wie Rayleigh zeigte, auch dadurch isoliren, dass man, nach dem Vorgang von Cavendish (S. 47), den Stickstoff durch zugefügten Sauerstoff, in Gegenwart von Alkali, vermittelst des Inductionsfunken als Alkalinitrit entfernt. Dieses Gas konnte von seinen Beobachtern, wie auch von Andern, bisher in keine definite chemische Verbindung eingeführt werden, und wurde daher Argon (von ἀργόν, träge) genannt. Es ist demgemäss bisher auch nur durch seine physikalischen Eigenschaften mit einiger Sicherheit charakterisirt. Die kritische Temperatur des Argons liegt bei -121° ; sein kritischer Druck beträgt 50 Atmosphären. Sein Siedepunkt liegt bei -187° , der Schmelzpunkt der eisähnlich krystallinisch erstarrten Substanz bei $-189,6^{\circ}$. Die Dichte des flüssigen Argons ist 1,5. Als Gas hat es die Dichte 19,94 ($H_2 = 1$). 100 Volume Wasser lösen bei 12° ca. 4 Volume Argon. Das in Wasser dem Sauerstoff ähnlich sich ziemlich lösende Gas wurde seither auch in zahlreichen Mineralquellen auf-

gefunden; ferner erhielt man es neben Helium in den Gasen, die aus Cleveit, Uraninit, Bröggerit und anderen seltenen Mineralien beim Erhitzen derselben für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure entweichen und bis dahin für Stickstoff gehalten worden waren. An der Athmung, wie an der Organbildung von Pflanzen und Thieren nimmt das Argon, soviel man bis jetzt weiss, keinen Antheil. Das Spectrum des Gases enthält zahlreiche eigenthümliche Linien; bei dem völligen Mangel an Verbindungen ist man für das Studium des Argons wesentlich auf dieses Spectrum angewiesen.

Helium.

Unter den Linien des Sonnenspectrums und der Fixsterne befinden sich einige, welche bis vor Kurzem auf der Erdoberfläche nicht beobachtet werden konnten. Unter diesen fiel namentlich eine gelbe, den Natriumlinien benachbarte Doppellinie auf (während die Wellenlängen für die zwei Natriumlinien $D_1 = 589.51$ und $D_2 = 588.91$ sind, hat die neue gelbe Linie $D_3 = 587.45$), von Lockyer 1868 beobachtet und weil anscheinend der Sonne eigenthümlich, einem hypothetischen Elemente Helium zugeschrieben. Diese Heliumlinie wurde auf der Erdoberfläche selbst zuerst von Palmieri 1882 bei der spectralanalytischen Untersuchung einer Gesteinsprobe aus dem Vesuv beobachtet. Isolirt wurde das höchst merkwürdige Gas selbst, als Ramsay und Cleve 1895 den angeblichen Stickstoff untersuchten, der von Cleveit, Bröggerit, Monazit und anderen mineralisch vorkommenden Salzen des Thoriums, Urans und Yttriums beim Erhitzen derselben für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt werden sollte. Es zeigte sich, dass dieses, in chemischer Hinsicht gleich dem Argon äusserst indifferente Gas wesentlich aus Helium bestand. Auch in den stickstoffreichen Gasen mancher Quellen, sowie in der Atmosphäre wurde das Helium in Spuren neben Argon aufgefunden. Das Helium nähert sich in manchen Eigenschaften dem Wasserstoff mehr, als irgend ein anderer Körper. Es ist nur zweimal schwerer als Wasserstoff (Dichte von Helium aus Cleveit 2.205, aus Bröggerit 2.18, aus Samarskit 2.12, aus Fergusonit 2.14, wenn Sauerstoff = 16 gesetzt wird). Das Moleculargewicht des Heliums wäre somit, wenn dasselbe ein einheitlicher Körper ist, = 4. Von allen Gasen ist das Helium das in Wasser am wenigsten lösliche, indem sich in 100 Vol. Wasser bei 18° nur 0.7 Vol. Helium auflösen. In Uebereinstimmung mit dieser äusserst geringen Löslichkeit hat das Helium auch der Condensation den grössten Widerstand entgegengesetzt, indem es selbst bei einer Abkühlung auf -260° noch keine Zeichen von Verflüssigung aufwies, also nach Condensation des Fluors die einzige noch nicht condensirte Substanz ist; Helium empfiehlt sich daher für die Füllung von Gasthermometern. Das Spectrum des Heliums besitzt u. a. namentlich 4 charakteristische Linien, nämlich eine glänzend rothe, die gelbe D_3 -Linie, eine grünblaue und eine schön violette Linie. In einer Plücker'schen Röhre wird das Helium unter dem Einfluss des elektrischen Stroms langsam von dem an die Röhrenwandung stäubenden Platin absorbirt; da Argon dieses Verhalten in weit geringerem Maasse zeigt, lässt es sich auf diesem Wege vom Helium trennen.

Was die noch schwebende Frage nach der Einheitlichkeit des Heliums anbetrifft, so zeigt das Cleveitgasspectrum zwei Serien von Linien, die als Zwischenglieder zwischen den Spectren des Wasserstoffs

und Lithiums erscheinen. Sonach würde das Cleveïtgas aus zwei Bestandtheilen bestehen, deren einer das Atomgewicht 3, deren schwererer mit der D_3 -Linie das Atomgewicht 5 haben würde und das eigentliche Helium wäre. Ferner liess sich das Helium vermittelst Diffusion durch Thon in ein Gas vom spec. Gew. 1,874 und dem Brechungsvermögen 0,135 und ein Gas vom spec. Gew. 2,133 und dem Brechungsvermögen 0,1524 zerlegen, wonach durch Wiederholung dieses Verfahrens eine Spaltung nicht unmöglich erscheint.

Das Lichtbrechungsvermögen des Argons ist kleiner, als das des Stickstoffs, dasjenige des Heliums kleiner als das des Wasserstoffs: dies spricht gegen die Annahme, dass man in den beiden neuen Gasen Polymere des Stickstoffs und Wasserstoffs: Argon = N_3 und Helium = H_4 vor sich habe.

Messen und Analysiren der Gase.

Das Volum der Gase hängt vollständig von den Druck- und Temperaturbedingungen ab, unter welchen sie gemessen werden. Man bestimmt das Normalvolum eines Gases, nachdem man es vorher durch Chlorecalcium, Schwefelsäure, Kalihydrat etc. getrocknet hat, unter dem Normaldrucke von 760 mm und bei einer Normaltemperatur von 0° . Da es gewöhnlich nicht möglich ist, das Normalvolum unter diesen Bedingungen direct abzulesen, reducirt man es auf dieselben mit Hilfe einer einfachen Correctionsberechnung.

Was den Druck anbetrifft, so sind nach dem Gesetze von Boyle und Mariotte die Gasvolumen dem Drucke umgekehrt proportional (durch Verdoppelung des Druckes wird ein Gasvolum auf die Hälfte, durch Verdreifachung des Druckes auf den dritten Theil des ursprünglichen Raumes zusammengedrückt); hiernach ist, wenn man das Volum eines Gases bei dem Barometerstand b durch Ablesung als V_1 bestimmt hat, dieses Volum unter dem normalen mittleren Barometerstand von 760 mm gleich $\frac{V_1 b}{760}$. (1)

Die Correction der Temperatur wird berechnet nach dem Gesetze von Gay Lussac, wonach sich alle Gase der Temperatur direct proportional ausdehnen. Experimentell hat man gefunden, dass Gase bei der Erwärmung von 0° auf 273° ihr Volum verdoppeln, vorausgesetzt, dass der auf ihnen lastende Druck derselbe bleibt; bei der Erwärmung um 1° vergrössert sich also das Volum eines Gases um $\frac{1}{273}$ oder genauer um 0,003665 (für Luft; für Wasserstoff und Stickstoff um 0,003668). Ist also ein Gasvolum bei $0^\circ = 1$, dann ist es bei $t^\circ = 1 + 0,003665 \times t$, wo t die Temperatur in Graden; somit berechnet sich aus dem bei t° beobachteten Volum V_1 das Volum V bei 0° nach der Gleichung:

$$V = \frac{V_1}{1 + 0,003665 \times t}. \quad (2)$$

Aus der einfachen Combination der beiden Correctionsformeln ergibt sich für die Reduction eines bei beliebiger Temperatur t und beliebigem Barometerstand b abgelesenen Volums V_1 auf den Normaldruck 760 mm und die Normaltemperatur von 0° die Correctionsgleichung:

$$V = \frac{V_1 b}{760(1 + 0.003665 \times t)} \quad (3)$$

Sehr häufig liest man im Eudiometer das Volum feuchter Gase ab; dieses fällt zu gross aus, da die Spannkraft des Wasserdampfes dem Luftdrucke entgegen wirkt und das Gasvolum zu vergrössern strebt; will man nun das Gas nicht direct trocknen, so muss man die Spannkraft des Wasserdampfes von dem beobachteten Barometerstand b subtrahiren. Bezeichnet man die Spannkraft des Wasserdampfes, die man aus einer Tabelle (vgl. S. 35) für jede Temperatur leicht ersehen kann, mit w , so erhält die vorstehende Gleichung eine in der Praxis sehr oft benutzte Form:

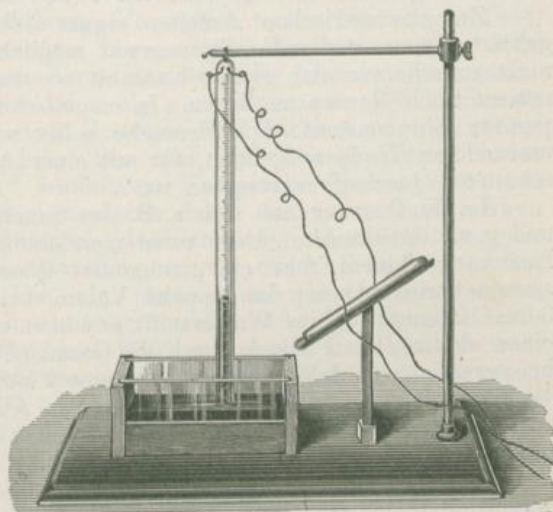
$V = \frac{V_1(b-w)}{760(1 + 0.003665 \times t)}$, wo V das Normalvolum, V_1 das abgelesene Volum, b den Barometerstand, w die Tension des Wasserdampfes und t die Temperatur bedeutet.

Das eudiometrische Verfahren zur Analyse der Gase ist in besonderen Werken

(zweite Auflagen: Bunsen 1877, Hempel 1890, Cl. Winkler 1892) mit der für die Praxis nothwendigen Ausführlichkeit dargelegt. Man führt die Volumbestimmungen in Absorptionsröhren und Eudiometern aus, die man mit einer feinen aufgeätzten Millimetertheilung versieht, und dann durch wiederholtes Eingiessen eines abgemessenen Quecksilbervolums von bestimmter Temperatur kalibriert. Die etwa 60 Cubikcentimeter

fassenden Absorptionsröhren sind an der Mündung mit einem kleinen Schnabel versehen, so dass man das gemessene Gas unter Quecksilber leicht und ohne Verlust in andere Gefässe überfüllen kann. In die Eudiometer, Röhren von ungefähr 150 Cubikcentimeter Inhalt und 2 mm Glasstärke, schmilzt man mit grosser Sorgfalt zum Durchschlagenlassen des elektrischen Funkens zwei Platindrähte ein, deren Enden 1 bis 2 mm von einander abstehen. Die bei Gasanalysen nöthigen Messungen werden zweckmässig in einer kleinen Quecksilberwanne ausgeführt (Fig. 23), einem mit zwei Wänden von

Fig. 23.



Spiegelglas versehenen Troge aus Birnbaumholz. Bei der Arbeit werden die gut gereinigten Messröhren zunächst ganz mit Quecksilber gefüllt und in die Wanne getaucht, worauf man die in Sammelröhrchen etc. befindlichen, zu analysirenden Gase überfüllt, nachdem man deren zugeschmolzene Spitze unter dem Quecksilber der Wanne durch Drücken gegen den Boden abgebrochen hat.

Die Ablesung geschieht erst, wenn Alles die Zimmertemperatur angenommen hat, am besten aus einer Entfernung von 2 bis 3 Metern mittelst eines an einem verticalen Stabe beweglichen Fernrohres; man ist dann sicher, das Quecksilberniveau horizontal und ohne Verschiebung gegen die Röhrentheilung abzulesen (Vermeidung der Parallaxe) und das Gasvolum nicht durch die eigene Körperwärme auszudehnen. In der Regel wird das Quecksilberniveau im Eudiometer die Quecksilberfläche der Wanne (gleichfalls an der Eudiometertheilung messbar) mehr oder weniger überragen; diese über das Niveau der Wanne hervorragende Quecksilbersäule b_1 wirkt dem Barometerstand b entgegen, und ist daher bei der Reduction der beobachteten Gasvolum auf die Normalbedingungen von dem während des Versuches constatirten Barometerstand abzuziehen. Es nimmt die obige Gleichung für diesen Fall also die

$$\text{Form an: } V = \frac{V_1 (b - b_1 - w)}{760 (1 + 0.003665 \times t)}$$

Zu gasometrischen Arbeiten eignet sich am besten ein an nicht geheizte Räume stossendes Zimmer mit möglichst dicken Mauern, welche nicht zu sehr von der Sonne bestrahlt werden; das oder die Fenster müssen nach Norden zu liegen. In einem solchen Zimmer ist die Temperatur sehr constant. Die Versuche selbst werden auf einem grossen umrandeten Tische ausgeführt, der mit einer Abflussröhre für etwa verschüttetes Quecksilber versehen ist.

Im Eudiometer lässt sich z. B. der Sauerstoffgehalt der Luft rasch und genau bestimmen. Dazu misst man eine gewisse Luftmenge in das Eudiometer hinein, führt ein genügendes Wasserstoffquantum hinzu (bei sauerstoffarmen Gasen das doppelte Volum, bei reinem Sauerstoff dessen 3 bis 10 faches Volum Wasserstoff) und lässt mit Hilfe der Platindrähte einen elektrischen Funken durch die Gasmischung durchschlagen. Hierbei vereinigt sich der vorhandene Sauerstoff mit seinem doppelten Volum Wasserstoff zu Wasser, das sich bei der Abkühlung verdichtet. Es tritt daher eine Volumverminderung ein, welche man in einer nochmaligen Ablesung feststellt; der dritte Theil dieser Volumverminderung kommt auf Rechnung des verschwundenen Sauerstoffs, der somit bestimmt ist. Hat man die Luft vor der Bestimmung von Kohlensäure und Wasserdampf vollständig befreit (durch Kalihydrat und Chlorecalciumstücke), so erhält man durch Abziehen des gefundenen Sauerstoffgehalts von dem angewandten trockenen Luftvolum auch deren Stickstoffgehalt einschliesslich des Argons.

Wenn man beispielsweise 100 Cubikcentimeter Luft mit 60 cm^3 Wasserstoff verpufft und dabei einen Gasrückstand (Stickstoff mit dem überschüssigen Wasserstoff) von 97.15 cm^3 erhalten hat, so sind von dem Gesamtvolum (160 cm^3) verschwunden: 62.85 cm^3 . Nach den beim

Wasser besprochenen Volumgesetzen ist der dritte Theil hiervon $\frac{62.85}{3}$
 = 20.95 cm^3 Sauerstoff. Hiernach besteht die Luft aus 20.95 Volumprocenten Sauerstoff und 79.05 Volumprocenten Stickstoff. Auf Grund zahlreicher Bestimmungsreihen glaubt man an der Ansicht festhalten zu müssen, dass der Sauerstoffgehalt der Luft nahezu constant ist, und nur zwischen den geringen Grenzen von 20.90 und 21.00 Volumprocenten schwankt. Unter anormalen Bedingungen (z. B. in grossen Städten, in Bergwerken) kann derselbe jedoch leicht um fast 1 Procent sinken; dagegen ist auch auf hohen Bergen sein Verhältniss zum Stickstoff stets dasselbe, wie in der Ebene.

Kritische Temperatur und Verflüssigung der Gase.

Während durch Faraday's Bemühungen seit 1823 die Verflüssigung vieler gasförmiger Substanzen, wie des Chlors, Chlorwasserstoffs, Kohlendioxyds, Schwefeldioxyds und Ammoniaks keine schwierige Aufgabe mehr war — hatte es bis zum Jahre 1877 nicht gelingen wollen, einige der allerwichtigsten Gase, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd und Sumpfgas in den flüssigen oder gar festen Zustand überzuführen. Vorzüglich war es Natterer (1844) gewesen, welcher die letzteren Gase einem Druck von über 3000 Atmosphären aussetzte, ohne deren Verflüssigung erreichen zu können. Man bezeichnete diese Gase daher als permanente. Die Erklärung für jene überraschend negativen Resultate fand jedoch Andrews (1871) in der Beobachtung, dass jedes Gas und jeder Dampf oberhalb einer im einzelnen Falle scharf bestimmten Temperatur permanent ist, indem sich bei höheren Temperaturen durch keinen noch so starken Druck eine theilweise Verflüssigung des betreffenden Gases oder Dampfes bewirken lässt. Diese Temperatur wurde die kritische für das betreffende Gas genannt. Die sog. permanenten Gase waren nun bei jenen Condensationsversuchen nicht unter ihre sehr tief liegenden kritischen Temperaturen (-90° bis -240°) abgekühlt und deshalb trotz jener enormen Drucke nicht verflüssigt worden. Man nennt den meist nicht allzu grossen (20—100 Atm.) Druck, den ein Gas bei der kritischen Temperatur auf die Gefässwandungen ausübt, durch welchen es also schon beim geringsten weiteren Sinken der Temperatur condensirt wird, den kritischen Druck dieses Gases.

Unter Beobachtung dieser Umstände gelang es Cailletet und Raoul Pictet im December 1877 fast gleichzeitig den Sauerstoff und dann auch die übrigen „permanenten“ Gase wenigstens vorübergehend („in dynamischem Zustande“) zu condensiren.

Cailletet comprimirt die Gase in einer sehr starkwandigen, oben verschlossenen Glasröhre, die nach unten durch Quecksilber abgesperrt war (Fig. 24). Das letztere konnte durch Vermittelung von Wasser mit einer hydraulischen Presse in die Glasröhre hineingetrieben und das Gas in dieser dergestalt ausserordentlich stark zusammengedrückt werden. Sauerstoff, Stickstoff und die übrigen permanenten Gase wurden so einem Drucke von 300 Atmosphären ausgesetzt und zugleich durch flüssiges Schwefeldioxyd

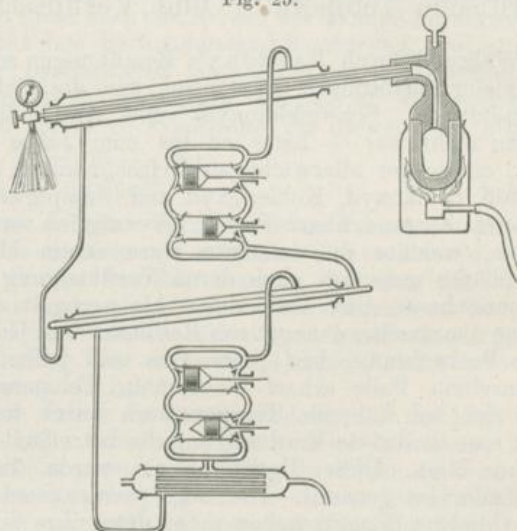
stark (bis auf etwa -30°) abgekühlt. Zur Verflüssigung genügt diese Behandlung aber noch nicht, da die kritische Temperatur z. B. des Sauerstoffs bei -118.8° , diejenige des Stickstoffs bei -146° liegt. Man entfernt deshalb, sobald der vorerwähnte Compressions- und Abkühlungszustand erreicht ist, plötzlich den ganzen Druck durch Oeffnung des Presscylinders, so dass das comprimirte Gas sich rasch ausdehnen kann. Diese Ausdehnung ist, als eine sehr bedeutende Arbeitsleistung, von einem Wärmeverbrauch begleitet, der das Gas noch um etwa 200° weiter abkühlt. Die Verflüssigung erfolgt daher nun in Form einer nur wenige Secunden andauernden Nebelbildung oder einer rasch wieder verschwindenden Tropfenbildung. Die Luft, ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, konnte mit Hilfe dieses Verfahrens verflüssigt werden. Schliesslich gelang sogar die Condensation des Wasserstoffs unter freilich weniger deutlicher Nebelbildung.

Raoul Pictet führte seine Versuche nach denselben Principien, aber in weit grösserem Maassstabe aus (Fig. 25). Zur Erzeugung einer länger dauernden starken Abkühlung umgab er die kupferne Röhre, in der er die Compression der Gase vornahm,

Fig. 24.



Fig. 25.



mit flüssigem Kohlendioxyd (resp. Stickoxydul), das er durch Auspumpen des Dampfes zu sehr rascher Verdunstung brachte, wodurch die Temperatur sehr tief sank. Das entweichende Kohlendioxyd wurde durch zwei nach „Compound-Manier“ verbundene Saug- und Druckpumpen sowohl beständig abgesaugt, wie auch in einem besonderen Condensationsrohr bei etwa -70° wieder verflüssigt und der kupfernen Röhre von Neuem zugeführt, so dass dieselbe beliebig lange einer sehr starken Kälte ausgesetzt blieb. Die vorgenannte Abkühlung auf circa -70° , zur leichteren beständigen Condensation des Kohlendioxydes erforderlich, wurde ihrerseits mit Hilfe eines zweiten, dem ersten vollkommen ähnlichen Saug- und Drucksystems durch beschleunigte Verdunstung von Schwefeldioxyd im gleichfalls verdünnten Raume erzeugt. — Die Entwicklung des zu verflüssigenden Gases geschah in einer sehr starken schmiedeeisernen Retorte; diejenige des Sauerstoffs aus Kaliumchlorat, die des Wasserstoffs aus Kaliumformiat und Aetznatron u. s. f. Durch seinen eigenen Druck comprimirte sich das Gas auf 300 bis 500 Atmosphären; der Wasserstoff sogar auf 650 Atmosphären. Oeffnete man nun den Ausflusshahn der Röhre, so sah man flüssigen Sauerstoff etc. mit grosser Heftigkeit entweichen.

Mittel zur Aufrechterhaltung der erzeugten sehr tiefen Temperaturen waren damals nicht bekannt, und so konnten die verflüssigten Gase zunächst weder für einige Zeit aufbewahrt werden, noch konnte man ihre Menge durch Wiederholung des Versuchs vergrössern.

Erst 1883 gelang es Wroblewski und Olszewski Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd dauernd („in statischem Zustande“) zu verflüssigen, indem sie durch rasches Verdampfen von condensirtem Aethylen unter dem Druck von nur 25 mm eine Abkühlung der zu condensirenden Gase auf ca. -140° erreichten.

Alle nunmehr zur Verwendung kommenden Apparate beruhen auf der stufenweisen Condensation und Wiederverdampfung von Kohlendioxyd, Aethylen und Sauerstoff. Namentlich Dewar wusste seinen Apparaten seit 1884 eine grössere Leistungsfähigkeit zu geben. Einen solchen Apparat zeigt die Fig. 26. Das eiserne Sauerstoff- oder Gasreservoir A wird mit Gas bis zu einem Druck von nöthigenfalls 120 Atmosphären gefüllt. Durch den Hahn B und das enge Kupferrohr C hindurch wird der Gasdruck im starkwandigen Glasrohr D, welches für die Verflüssigung dient, nach den Angaben des Manometers M regulirt. Das Glasrohr E enthält je nach Bedarf festes Kohlendioxyd, oder flüssiges Aethylen oder Stickoxyd, durch deren Absaugen mittelst einer Luftpumpe sehr starke Abkühlung des Verflüssigungsrohrs D bewirkt werden kann. E ist bei F mit Oeffnungen versehen, so dass die entweichenden kalten Dämpfe auf ihrem Wege nach L (zu einer stark wirkenden Saugpumpe) das Verdampfungsrohr E umgeben und Wärmeleitung von aussen verhindern. Indem man so etwa -140° erreicht, genügt ein Druck von 20–30 Atmosphären, um flüssigen Sauerstoff im Rohr D zu erhalten. — Durch allmähliche Vervollkommnung seiner Apparate konnte Dewar 1894 flüssigen Sauerstoff sogar in Quantitäten von halben Litern gewinnen. Für die Aufbewahrung oder Manipulirung des flüssigen Sauerstoffs unter gewöhnlichem Druck benutzte er einen doppelwandigen Glaskolben, dessen Mantelraum völlig evacuirt war.

Die kritische Temperatur und die Siedetemperatur des Wasserstoffs zu ermitteln vermochte Olszewski im Jahre 1895, nachdem er bereits früher aus vorübergehenden Nebelbildungen die kritische Temperatur dieses Gases festgestellt hatte.

Von den beiden neuentdeckten Gasen Argon und Helium lässt sich das erstere condensiren, während das letztere der Verflüssigung bisher Widerstand geleistet hat.

Lässt man comprimirt Luft in einen Cylinder unter plötzlicher Ausdehnung einströmen, wodurch ihre Temperatur sich stark erniedrigt, und fährt die so gekühlte Luft durch einen Wärme-Austausch-Apparat, in welchem sie eine von der entgegengesetzten Seite in den Wärmeaustauscher eintretende gleichfalls comprimirt Luftmenge stark abkühlt, so wird die Temperatur dieser letzteren bei einer plötzlichen Entspannung noch tiefer erniedrigt werden: man kann daher durch häufigere Wiederholung des Processes eine sich anhäufende Wirkung, also eine sehr weitgehende Erniedrigung der Temperatur erreichen. Dieses schon länger bekannte Princip (W. Siemens 1857, Solvay 1885) fand seine, berechtigtes Aufsehen erregende praktische Ausnutzung in jüngster Zeit durch das Linde'sche Luftverflüssigungsverfahren, das erste, welches eine rationelle Ausnutzung der vorerwähnten Entdeckungen für die chemische und physikalische Technik in Aussicht stellt.

Die zum ersten Male im Mai 1895 in München der Oeffentlichkeit vorgeführte Linde'sche Maschine erzeugt ununterbrochen verflüssigte atmosphärische Luft, von der sie stündlich mehrere Liter zu liefern vermag. Sie besteht nur aus einem Luft-

compressor und zwei Wärmeaustauschern, die in Fig. 27 schematisch dargestellt sind. Die bei L fortwährend eingeführten Luftmengen werden durch die Compressionspumpe C bis auf 175 Atm. verdichtet; dieser comprimierten Luft entzieht man die freigewordene Wärme, wie stets bei Luftcompressoren mit Hilfe des Wasserkühlers W, worauf die comprimerte und abgekühlte Luft in das Röhrensystem R eintritt. Letzteres besteht aus einem inneren Schlangenrohr, das vollständig von einem weiteren äusseren Schlangenrohr umhüllt wird. Die comprimerte Luft durchströmt zunächst das innere Schlangenrohr und tritt an dessen unterem Ende durch ein Drosselventil D, mit dessen Hilfe sie plötzlich auf tieferen Druck entspannt und (in Folge der hierbei geleisteten äusseren und inneren Arbeit) sehr stark abgekühlt wird, in das Sammelgefäss S ein. Diese entspannte und sehr kalte Luft geht sofort aus dem Sammelgefäss durch ein weites Verbindungsrohr in das äussere Schlangenrohr des Gegenstromapparats und kehrt durch dasselbe in einer der ursprünglichen entgegengesetzten Richtung zum Luftcompressor zurück; sie kühlt dabei die fortwährend durch das innere Schlangenrohr nachströmende comprimerte und

Fig. 26.

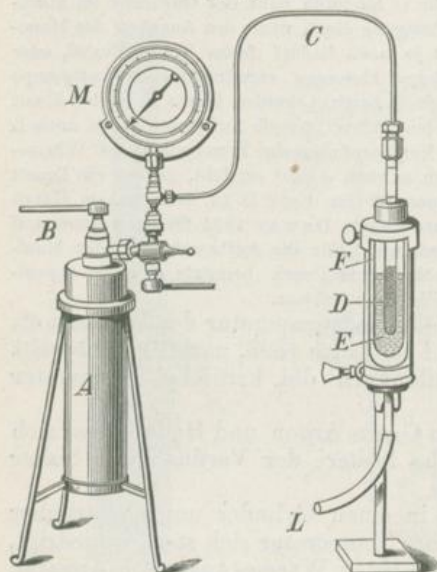
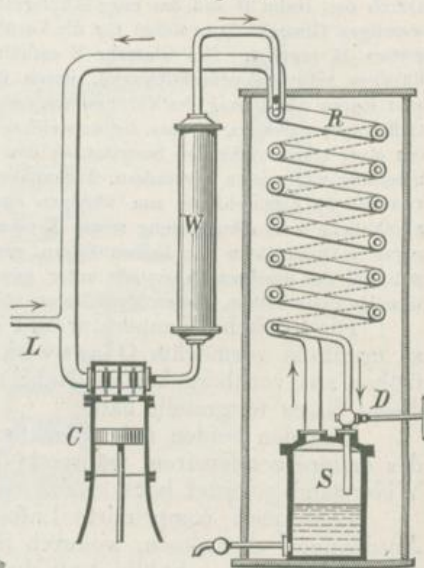


Fig. 27.



wassergekühlte Luft stark ab, so dass diese nunmehr bereits mit entsprechend tieferer Temperatur aus dem Drosselventil austritt. Je mehr derart bei der Fortsetzung dieses Kreislaufs die comprimerte Luft vor ihrer Entspannung abgekühlt worden ist, um so kälter wird sie nach derselben sein und um so stärker abkühlend wiederum auf die fortgesetzt zuströmende comprimerte Luft einwirken können. Das Ergebniss davon ist schliesslich (z. B. nach 1—2 Stunden) eine Temperatursenkung der Luft auf -191° , wo ihre Verflüssigung sich vollzieht, ohne dass Ueberdruck erforderlich wäre. Die verflüssigte Luft füllt sodann das Sammelgefäss S an, dem sie durch einen seitlichen Abflusshahn entnommen werden kann. Mittels Filtriren durch gewöhnliches Filtrirpapier in der üblichen Weise wird die flüssige Luft von suspendirtem Kohlensäureschnee befreit und bildet nunmehr eine wasserhelle, schwach bläuliche, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit von minus 200° C, die aus einem Gefäss ins andere gegossen werden kann. Quecksilber gefriert in ihr fast momentan, Aethyläther, dessen Gefrierpunkt bei -120° liegt und Aethylalkohol erstarren sofort; Kautschuk wird spröde und pulverisierbar. Da der Stickstoff rascher verdampft als der Sauerstoff, so nimmt die Flüssigkeit allmählich

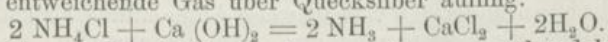
immer mehr die bläuliche Farbe des Sauerstoffs an und ist das Verfahren daher auch in geeignet modificirter Form zur technischen Sauerstoffgewinnung in Vorschlag gebracht worden. In England erhielt W. Hampson im Mai 1895 ein Patent auf eine ähnliche Maschine.

Die kritischen Temperaturen und Drucke einiger Substanzen sind nachstehend zusammengestellt:

	Krit. Temp.	Krit. Druck	Siedepunkt	Gefriertemp.
Wasser	365°	200 Atm.	100°	0°
Schwefeldioxyd	155°	79 Atm.	— 8°	— 76°
Ammoniak	130°	115 Atm.	— 34°	— 77°
Stickoxydul	35°	75 Atm.	— 88°	— 115°
Kohlendioxyd	31°	74 Atm.	— 80°	— 65°
Aethylen	13°	52 Atm.	— 102°	— 169°
Stickoxyd	— 93°	71 Atm.	— 154°	— 167°
Methan	— 82°	55 Atm.	— 164°	— 185°
Sauerstoff	— 119°	50 Atm.	— 182°	
Argon	— 121°	50.6 Atm.	— 185°	— 189°
Kohlenoxyd	— 140°	35 Atm.	— 190°	— 207°
Atm. Luft	— 140°	39 Atm.	— 191°	
Stickstoff	— 146°	35 Atm.	— 194°	— 214°
Wasserstoff	— 234°	20 Atm.	— 243°	

Ammoniak, NH₃.

Die beständigste und in wässriger Lösung seit langer Zeit beobachtete Wasserstoffverbindung des Stickstoffs ist das Ammoniak NH₃, welches man bis zu Ende des 18. Jahrhunderts in Wasser gelöst als „Salmiakgeist“ kannte. Da das Ammoniak in Wasser äusserst löslich ist, so kann man es nicht über Wasser als Sperrflüssigkeit sammeln. Priestley isolirte daher das Ammoniak 1774 zum ersten Mal in gasförmigen Zustande, indem er das beim Erhitzen von Salmiak NH₄Cl mit Kalk entweichende Gas über Quecksilber auffing.



Der Name „Salmiak“ — sal ammoniacum — rührt daher, dass in früheren Zeiten das meiste zur Verwendung gelangende Ammoniaksalz in Aegypten auf der Oase des Jupiter Ammon durch trockene Destillation von Kameelmist dargestellt wurde. Die ältere Bezeichnung des Ammoniaks als „alkalische Luft“ oder „Alkali volatile salis ammoniaci“ wurde später in Ammoniacum abgekürzt.

Schon Priestley hatte beobachtet, dass das Ammoniakgas beim Durchschlagen elektrischer Funken sein Volum stark vergrössert, und Berthollet fand 1785, dass hierbei Stickstoff und Wasserstoff entstehen, die mithin die Bestandtheile des Ammoniaks sind. Bei diesem Zerfall findet genau eine Verdoppelung des Volums statt: $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$.

Umgekehrt entsteht das Ammoniak direct aus seinen Elementen. Erhitzt man Eisenpulver mit Kalihydrat, dann entweicht brennbarer Wasserstoff, während Eisen und Salpeter ebenso Stickstoff liefern; wenn man aber Eisen zugleich mit Kalihydrat und Salpeter erwärmt, dann

vereinigen sich die beiden Gase im Augenblicke ihres Entstehens, und es entwickelt sich Ammoniak. In ähnlicher Weise hat man sich die Entstehung des Ammoniaks bei complicirten Zersetzungsprocessen häufiger zu erklären. Auch die dunkle elektrische Entladung bewirkt die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff. Indessen haben mannigfache Bemühungen, den Stickstoff der Luft in Ammoniak überzuführen, noch kein praktisch brauchbares Resultat ergeben.

Löst man Zink und einige andere Metalle in verdünnter, etwa 5-procentiger Salpetersäure auf, so entweicht kein Wasserstoff, vielmehr wird durch denselben ein Theil der Salpetersäure zu Ammoniak reducirt. Noch leichter erfolgt die Reduction der Salpetersäure durch Zink oder Aluminium in alkalischer Lösung.

Das Ammoniak findet sich in der Luft, als kleiner, aber nie fehlender Bestandtheil, besonders in Verbindung mit Kohlendioxyd; als salpetrigsaures und salpetersaures Salz trifft man es in den natürlichen Wässern; als salzsaures Salz (Salmiak) oder Sulfat wird es in den Spalten thätiger Vulcane und den toscanischen Borsäurefumarolen beobachtet, wie denn Ammoniaksalze in geringen Mengen fast stets im Boden enthalten sind.

Von praktischer Tragweite sind lediglich die Bildungsweisen des Ammoniaks aus organischen Substanzen. Die Endproducte des thierischen Stoffwechsels, besonders der Harn, sind reich an Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, welcher bei der Fäulniss unter Wasseraufnahme ein kohlen-saures Ammoniak übergeht. Alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen, ausgenommen die Nitroörper, geben bei der Destillation mit Natronkalk ihren Stickstoff in Form von NH_3 ab.

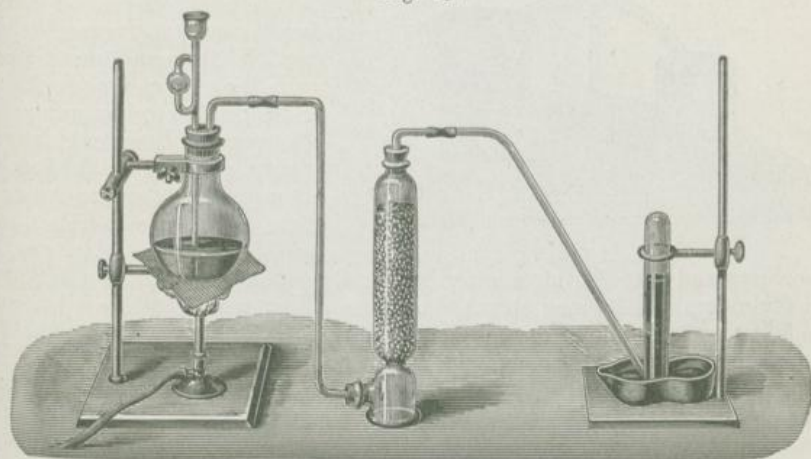
Die wichtigste Ammoniakquelle ist die Steinkohle, die gegen 2% Stickstoff enthält, von welchem bei der trockenen Destillation 0.2 bis 0.4 des Gewichts in Ammoniak übergehen (noch reichlicher entsteht letzteres, wenn man die Kohle, bei der Wassergasbereitung, mit Wasserdampf destillirt); auch die bituminösen Schiefer und Braunkohle liefern bei der trockenen Destillation Ammoniak. Im Ammoniakwasser der Gasfabriken findet sich vorzugsweise Ammoniumcarbonat; daneben Chlorammonium, Sulfoeyan ammonium, Ammoniumsulfat und andere Salze; ferner verschiedene organische Basen wie Pyridin, Pyrrol u. s. w. Man destillirt das Ammoniakwasser, zuerst für sich, wobei das flüchtige Ammoniumcarbonat übergeht, und hierauf mit Kalk, welcher das Ammoniak aus den nicht flüchtigen Salzen in Freiheit setzt; das Destillat fängt man in Schwefelsäure unter Bildung von Ammoniumsulfat auf, oder man neutralisirt mit Salzsäure, dampft die Lösung ein und gewinnt so Salmiak, den man durch Sublimation reinigt.

Zur Gewinnung von Ammoniakgas erwärmt man ein Gemenge von gepulvertem Salmiak (1 Thl.) mit zu Pulver gelöschtem Kalk (2 Thle.) und lässt das Gas (welches von Schwefelsäure und Chlorcalcium absorbirt werden würde), um es zu trocknen, durch eine Röhre streichen, welche mit Stücken von frisch gebranntem Aetzkalk gefüllt ist. Wie bereits angegeben, fängt man es auf durch Verdrängung von Quecksilber (Fig. 28) oder von Luft aus umgekehrten Gefässen.

Nitrostickstoff

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas vom spec. Gew. 0.586. Ein Liter wiegt bei 0° unter 760 mm = 0.7619 g. Das Gas besitzt einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch, einen ätzenden alkalischen Geschmack und bläut rothes Lakmus. Lässt man dasselbe durch eine, mit Hilfe einer Mischung von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium auf -40° abgekühlte Röhre gehen, so condensirt es sich zu einer Flüssigkeit, welche wieder bei -33.7° siedet. Kühlt man es durch ein Gemenge von festem Kohlendioxyd und von Aether auf -80° ab, dann erstarrt es zu einer nur schwach riechenden Krystallmasse vom Smp. -77°. Die Spannkraft des flüssigen Ammoniaks ist bei 0° = 4.4 Atmosphären, bei 15.5° = 6.9 Atm., bei 28° = 10 Atm.

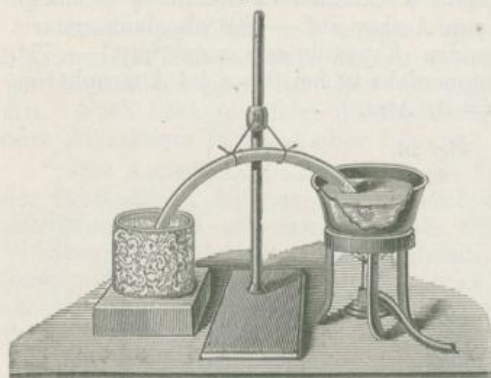
Fig. 28.



Flüssiges Ammoniak lässt sich in kleinen Quantitäten am leichtesten durch Erhitzen von Chlorsilber-Ammoniak $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ im zugeschmolzenen Glasrohre darstellen. Diese Verbindung wird durch die rasch erfolgende Sättigung von gefällttem und getrocknetem Chlorsilber AgCl mit Ammoniakgas unter Eiskühlung dargestellt und in eine starkwandige, einerseits zugeschmolzene, knieförmige Glasröhre in deren kürzeren Schenkel eingefüllt. Man schmilzt hierauf auch das andere Ende der Knieröhre vor der Gebläselampe zu. Das Chlorsilber-Ammoniak zersetzt sich beim Erwärmen verhältnissmässig leicht in seine Componenten, AgCl und NH_3 . Taucht man daher den leeren Schenkel der Knieröhre in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz und den gefüllten in ein auf 150° erhitztes Oelbad (Fig. 29), so verflüssigt sich im leeren Schenkel in Folge der Dissociation des Chlorsilber-Ammoniaks alsbald eine ansehnliche Menge Ammoniak. Kühlt man hierauf den das Chlorsilber enthaltenden Schenkel ab, während man das flüssige Ammoniak der gewöhnlichen Temperatur aussetzt oder auch ganz schwach erwärmt, so geräth dieses letztere in's Sieden, indem es anfangs rasch, zuletzt freilich immer langsamer vom Chlorsilber wieder absorhirt wird. Der Versuch lässt sich mit der einmal gefüllten Röhre beliebig oft wiederholen.

In Wasser löst sich das Ammoniak unter starker Wärmeentwicklung sehr reichlich auf. Die farblose Lösung riecht wie das Gas, schmeckt ätzend, hat eine stark alkalische Reaction und verhält sich in chemischer Beziehung den Lösungen der Aetzalkalien ähnlich. Die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser lässt sich leicht demonstrieren, indem man (durch

Fig 29.



Verdrängung der Luft) mit Ammoniak gefüllte Stöpselgläser oder Ballons unter Wasser öffnet; sofort stürzt letzteres in die Gefäße wie in einen luftleeren Raum, indem das Ammoniakgas von dem eindringenden Wasser fast momentan verschluckt wird. Füllt man einen Glaszylinder über Quecksilber mit luftfreiem Ammoniak und lässt mittelst einer Hakenpipette zu dem noch durch Quecksilber abgesperrten Gase etwas Wasser treten, so wird das Gas sehr rasch

absorbirt und der Luftdruck treibt das Quecksilber bis an die Kuppe des Cylinders; lässt man durch das Quecksilber ein Stückchen Eis zu dem Gas aufsteigen, so verschwindet dieses letztere gleichfalls alsbald, indem das Eis unter Absorption des Gases schmilzt.

1 Gramm Wasser löst bei 0° und 760 mm Druck, 0.875 g oder 1148 cm³ Ammoniakgas auf; die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab: 1 Gramm Wasser von 10° löst noch 0.679 Gramm NH₃, bei 20° = 0.526 Gramm, bei 30° = 0.403 Gramm, bei 50° = 0.229 Gramm NH₃. Mit vermindertem Drucke verringert sich die Löslichkeit gleichfalls; mit steigendem Drucke wächst sie.

Eine Ammoniaklösung ist specifisch leichter als Wasser; ihr Gehalt an Ammoniak lässt sich durch Feststellung des specifischen Gewichts sofort ermitteln.

Spec. Gew. bei 15°	Procente NH ₃	Spec. Gew. bei 15°	Procente NH ₃
0.882	35.0	0.925	20.0
0.884	34.1	0.942	15.0
0.886	33.2	0.960	10.0
0.892	31.0	0.979	5.0
0.895	30.0	0.991	2.0
0.910	25.0	0.996	1.0

Die wässrige Lösung des Ammoniaks findet Anwendung bei der Darstellung von Ammoniumsalzen, in der Ammoniaksofabrication (s. d.), zum Ausziehen von Chlorsilber aus Erzen u. s. f.

Künstliche Kälte lässt sich erzeugen durch Lösen oder Schmelzen fester Körper, mit Hilfe der sogenannten Kältemischungen (Eis und Kochsalz, Eis und krystallisirtes Chlorcalcium u. s. f.); dabei entziehen die schmelzenden oder sich lösenden Substanzen

Docteur François



Ancien Interne Lauréat des Hôpitaux

MALADIES DES ORGANES DIGESTIFS
DES VOIES RESPIRATOIRES ET DE LA PEAU

29, Rue Le Peletier - (3^e étage)

PARIS (IX^e)

DE MIDI A 3 H.



$$\begin{aligned} \text{N} &= 0,7619 \\ \text{N} &= 1,2505 \end{aligned}$$

Le _____ 192

$$\begin{aligned} \text{N} &= 4 \quad \text{N} = 25 \\ 170 & \quad 75 \quad 25 \quad 1.824 \\ 14+3 &= \\ 17:3 &= 100:1 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{r} 125/824 \\ \times 75 \\ \hline 7 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 17 \overline{) 300} = 17.6 \\ \underline{120} \\ 119 \\ \underline{110} \end{array}$$
$$\begin{array}{r} 1000 \\ \underline{500} \\ 250 \\ \underline{1000} \\ 5000 \end{array}$$
$$\begin{array}{r} 1.824 \\ \underline{1.125} = 82,4 : v \\ \hline 500 \\ \underline{250} \\ 1000 \\ \underline{5000} \end{array}$$
$$1,125 : 1 = 82$$



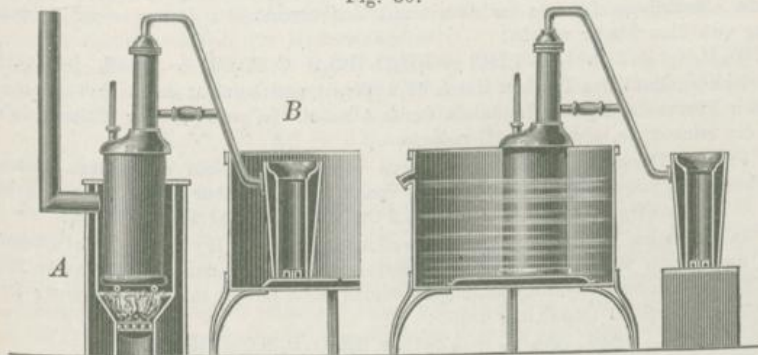
L. A. La Sore de Chatillon

Vna Conservatorio M, Milano



die für die Verflüssigung erforderliche Wärme sich und ihrer Umgebung. Eine noch grössere Wärmemenge, wie beim Schmelzen von festen Substanzen, wird beim Verdampfen von Flüssigkeiten gebunden. Als Kälteerzeugungsmittel benutzt man daher wasserfreies flüssiges Ammoniak oder Schwefeldioxyd, resp. die sogenannte Pictet'sche Flüssigkeit, welche man in einer „Compressionsmaschine“ durch eine Druckpumpe und Abkühlung mit Wasser sich verflüssigen und hierauf wieder durch Druckverringerung verdampfen lässt — wobei dieselben sich und ihre Umgebung sehr stark abkühlen. Oder man arbeitet in „Absorptionsapparaten,“ in denen die Flüssigkeit durch ein nebenan befindliches Absorptionsmittel zu raschem Verdampfen gebracht wird, wie Ammoniak durch Wasser in der Carré'schen Eismaschine (Fig. 30). Die Benutzung derartiger Apparate ergibt sich am einfachsten aus der Betrachtung einer kleineren Maschine. Dieselbe besteht aus dem luftdicht verschlossenen, starkwandigen, eisernen Cylinder (A), welcher mit einem milder grossen, gleichfalls vollkommen luftdichten Hohlcyliner (B) mittelst eines Rohrs in Verbindung steht. Der Cylinder A enthält concentrirte wässrige Ammoniaklösung,

Fig. 30.



die man während der ersten Hälfte des Processes auf etwa 130° erwärmt, wobei man gleichzeitig den kleineren Hohlcyliner B durch Einstellen in kaltes Wasser abkühlt, so dass das aus dem Wasser ausgetriebene Ammoniak sich in diesem, unter Mitwirkung des im ganzen Apparate befindlichen starken Druckes (7–8 Atmosphären) condensirt. Hierauf ändert man die Stellung des Apparats, indem man umgekehrt den Cylinder A abkühlt, worauf das in demselben zurückgebliebene Wasser das in B angesammelte Ammoniak wieder absorbiert. Letzteres kühlt sich während seiner Verdunstung auf eine sehr tiefe Temperatur ab, und wenn man in den Hohlcyliner B eine Blechbüchse mit Wasser einsenkt, wird auch diesem von dem verdampfenden äusserst kalten Ammoniak soviel Wärme entzogen, dass der Inhalt der Büchse alsbald gefriert — künstliches Eis.

Während die soeben beschriebene Maschine als „Absorptionsmaschine“ zu bezeichnen ist, arbeitet man neuerdings vorzugsweise mit „Compressionsmaschinen“, in denen nach Linde trocknes flüssiges Ammoniak (bisweilen auch nach Pictet schweflige Säure) in einem luftverdünnten Raume rasch verdunstet und die umgebende salzige Lösung (die dann Wasser zum Gefrieren bringt) oder Luft sehr stark abkühlt; das verdunstende Ammoniak wird dann mittelst einer Saugdruckpumpe im anderen Theil der Maschine fortwährend wieder condensirt, um durch einen Regulirhahn wieder in den Verdunstungsraum (gewöhnlich ein Röhrensystem) einzutreten.

Eis wird in grossem Maassstabe zur Abkühlung von bewohnten Räumlichkeiten, Nahrungsmitteln (behufs Verhinderung der Spaltpilzbildung etc.) sowie von Lösungen, die zur Krystallisation bestimmt sind, verwendet.

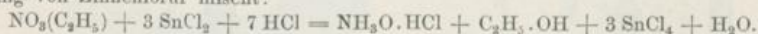
Das Ammoniak verhält sich, wie angegeben, in wässriger Lösung den Aetzalkalien sehr ähnlich und vereinigt sich direct mit Säuren;

so entstehen die Ammoniumsalsze, welche mit denjenigen der Alkalien, besonders des Kaliums, die grösste Aehnlichkeit haben. Es spielt in diesen Salzen, wie dem Chlorammonium NH_4Cl , dem Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ die für sich im freien Zustande nicht existenzfähige Ammoniumgruppe (NH_4) die Rolle des Kaliumatoms im Chlorkalium KCl oder im Kaliumsulfat K_2SO_4 . Die praktisch wichtigen Ammoniumsalsze findet man daher weiter unten, neben den Kaliumsalszen, näher besprochen.

Hydroxylamin, NH_3O .

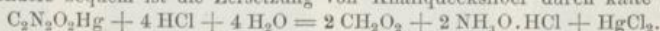
Hydroxylamin — wahrscheinlich Oxyammoniak NH_2OH , woher sein Name — wurde 1865 von Lossen bei der Reduction des Salpetersäureäthylesters durch Zinn und Salzsäure entdeckt. Man kannte es längere Zeit nur in seiner unbeständigen wässerigen Lösung, und erst 1891 wurde es von Lobry de Bruyn in krystallisirter Form erhalten.

Aus Salpetersäureäthylester gewinnt man salzsaures Hydroxylamin, indem man die alkoholische Lösung des Esters mit der berechneten Menge einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür mischt:

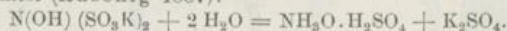


Man entzinnt das Product durch H_2S , filtrirt und entzieht dem zur Trockene gebrachten Filtrat das Hydroxylaminsalz durch Alkohol. In ganz gleicher Weise kann man auch die Stickoxyde, sowie NO_2H , reduciren.

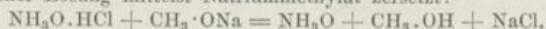
Für die Darstellung grösserer Mengen von salmiakfreiem salzsaurem Hydroxylamin besonders bequem ist die Zersetzung von Knallquecksilber durch kalte Salzsäure:



In grösserem Maassstabe lässt sich schwefelsaures Hydroxylamin bereiten, indem man durch Wechselwirkung von Natriumnitrit und Natriumbisulfid (unter Zusatz von KCl) gewonnenes hydroxylaminindisulfosaures Kali (s. d.) mit Wasser unter Druck auf $100-120^\circ$ erhitzt (Raschig 1887):



Krystallisirtes Hydroxylamin erhält man, wenn man das Chlorhydrat in methylalkoholischer Lösung mittelst Natriummethylat zersetzt:



von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt, den Methylalkohol unter 100 mm Druck aus dem Wasserbad verjagt und sodann das Hydroxylamin selbst unter noch geringerm Druck überdestillirt. In der gut gekühlten Vorlage erstarrt dasselbe zu harten, geruchlosen, an feuchter Luft zerfliesslichen Nadeln, schmilzt bei 33° , siedet unter 22 mm bei 58° ; spec. Gew. 1.35. Unterhalb 15° ist es ziemlich beständig, zersetzt sich jedoch bei höherer Temperatur langsam, oberhalb 100° unter heftiger Explosion. In wässriger Lösung wirkt es stark reducirend, und ist daher auch in Spuren leicht durch die Ausfällung von rothem Kupferoxydul aus alkalischen Kupferoxydsalzen kenntlich. Indem es die rothen Blutkörperchen reducirt, wirkt es giftig. Es greift Glas an. Manche Salze, z. B. KJ , löst es in reichlicher Menge auf. Sauerstoff oxydirt freies Hydroxylamin zu salpetriger Säure; an der Luft entzündet brennt es mit gelber Flamme.

Salzsaures Hydroxylamin, $\text{NH}_3\text{O.HCl}$, krystallisirt aus Wasser in Blättern, aus Alkohol in grossen monoclinen Krystallen. Bei 151° schmilzt es unter Zersetzung in Salmiak, Stickstoff, Chlorwasserstoff und Wasser; eine ähnliche Zersetzung erleidet unreines (besonders eisenchloridhaltiges, eventuell mit Soda zu reinigendes) Salz beim längeren Aufbewahren, während das reine Präparat ganz unverändert bleibt. Als Reagens findet das Salz in der organischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung.

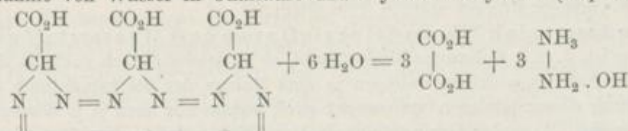
Schwefelsaures Hydroxylamin, $(\text{NH}_3\text{O})_2.\text{SO}_4\text{H}_2$, bildet grosse farblose Prismen, die sich in Wasser leicht, dagegen in Alkohol nicht auflösen.

Mit Salzen erhält man krystallisirende Verbindungen, wie $\text{BaCl}_2.2 \text{NH}_3\text{O}$; $\text{ZnCl}_2.2 \text{NH}_3\text{O}$ (aus Zinkoxyd und salzsaurem Hydroxylamin).

Hydrazinhydrat N_2H_6O und Hydrazin N_2H_4 .

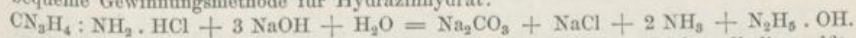
Bis in die neuere Zeit war das Hydrazin nur in Gestalt seiner zahlreichen organischen Derivate, wie z. B. des Hydrazobenzols (C_6H_5) $NH \cdot NH(C_6H_5)$ bekannt.

Triazoessigsäure, eine complicirte organische Verbindung, zerfällt nach den Beobachtungen von Curtius und Jay (1889) beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Hydrazinhydrat (resp. dessen Salze):

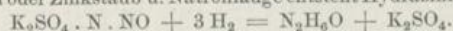


Zur Darstellung des Hydrazins erwärmt man 24.5 Theile Triazoessigsäure mit 200 Theilen Wasser und 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure, bis sich alles gelöst und möglichst entfärbt hat. Nach Erkalten scheidet sich Diammoniumsulfat $N_2H_6SO_4$ aus.

Aus Guanidin $C(NH)(NH_2)_2$ entsteht durch Nitriren und nachfolgende Reduction Amidoguanidin resp. dessen Chlorhydrat, das mit Alkalien oder Säuren gekocht wird — bequeme Gewinnungsmethode für Hydrazinhydrat:



Auch durch Reduction einer anorganischen Verbindung, des Stickoxydkaliumsulfits mit Natriumamalgam oder Zinkstaub u. Natronlauge entsteht Hydrazinhydrat (Ber. 27. 3499):



Das Hydrazinhydrat $N_2H_5 \cdot OH$ wird durch Destilliren seiner Salze mit wässrigem Kalihydrat erhalten und bildet eine an der Luft rauchende, eigenartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 119° siedet. Oberhalb 50° greift es das Glas an, weshalb man es durch Destillation unter stark vermindertem Druck reinigen muss. $D_{21} = 1.0305$. Unterhalb -40° erstarrt es zu einer blättrigen Krystallmasse. Aus der Luft zieht Hydrazinhydrat Feuchtigkeit und Kohlendioxyd an. Die reine Substanz lässt sich aufbewahren, während die wässrige Lösung unbeständig ist. Die unter gewöhnlichem Druck bei 171° ausgeführte Dampfdichtebestimmung lässt auf Zerfall bei dieser Temperatur in Wasser und „Hydrazin“ $H_2N \cdot NH_2$ schließen; letzteres konnte indessen in wasserfreiem Zustande erst 1895 von Lobry de Bruyn rein dargestellt werden. Wenn man die unter sehr starker Selbsterwärmung hergestellte Mischung von Hydrazinhydrat mit viel wasserentziehenden Aetzbaryt unter vermindertem Druck destillirt, geht wasserfreies Hydrazin oder Diamid N_2H_4 über. Dasselbe erstarrt bei der Abkühlung, schmilzt wieder bei $+2^\circ$ und siedet bei 113.5° . Hydrazin bleibt selbst bei 300° unverändert. An der Luft ist es sehr veränderlich.

Wie man in sämmtlichen Ammoniaksalzen das einwerthige Radical (NH_4) des bisher nicht existirenden Ammoniakoxyhydrats $NH_4 \cdot OH$ annimmt, so tritt auch das Hydrazinhydrat $N_2H_5 \cdot OH$ in der Regel als einsäurige Base auf, und in seinen Salzen findet man demnach das einwerthige Radical (N_2H_5) $^+$. Hydrazinhydrat gibt demgemäß ein neutrales Nitrat von der Formel $NO_3 \cdot N_2H_5$. Die zweibasische Schwefelsäure SO_4H_2 , mit ihren zwei durch Metallatome oder positive Radicale vertretbaren Wasserstoffatomen, liefert dagegen mit Hydrazinhydrat ein saures Sulfat, das Diammoniumsulfat (N_2H_5) HSO_4 [welches man Anfangs als das neutrale Sulfat (N_2H_5) SO_4 einer zweiwerthigen Gruppe $H_2N \cdot NH_2$ betrachtete und auf Grund seiner Schwerlöslichkeit den Sulfaten der Erdalkalimetalle glaubte anreihen zu sollen], und ein neutrales Sulfat, das Diammoniumsemisulfat (N_2H_5) $_2SO_4$. Eine gewisse Berechtigung findet jedoch die anfängliche Auffassung des übrigen (wie Kaliumbisulfat) stark sauren Diammoniumsulfats $N_2H_5SO_4$ als Salz mit zweiwerthigem N_2H_5 in der Thatsache, dass neben dem Monochlorhydrat $N_2H_5 \cdot Cl$, welches dem Chlorammonium NH_4Cl entspricht, noch ein von der nicht isolirten Base $HO \cdot H_2N \cdot NH_2 \cdot OH$ sich ableitendes Dichlorid $N_2H_4Cl_2$ existirt, das freilich schon bei 100° in das beständige Monochlorid übergeht.

Saures Diammoniumsulfat, (N_2H_5) HSO_4 , fällt aus den Hydrazinlösungen durch Schwefelsäure. In 33 Th. Wasser von 20° lösliche glasglänzende Tafeln. Smp. 254° .

Neutrales Diammoniumsulfat, $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, beim Verdunsten der neutralisirten Hydrazinlösung im Vacuum. Grosse zerfliessliche Tafeln, Smp. 85°.

Saures Diammoniumchlorid, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{HCl}$, aus dem sauren Sulfat durch Umsetzung mit Baryumchlorid. In Wasser leicht lösliche Reguläroctaeder.

Neutrales Diammoniumchlorid, $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Aus dem vorigen durch Erhitzen, rasch bei 170°. Leicht lösliche Nadeln vom Smp. 89°.

Wie im Ammoniak NH_3 das Stickstoffatom dem Wasserstoff gegenüber dreierwerthig ist, d. h. 3 H-Atome binden kann, so ist dasselbe auch noch im Hydrazin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ der Fall, in welchem indessen je eine Valenz der Stickstoffatome zur gegenseitigen Bindung dieser letzteren verbraucht wird, sodass nur noch je 2 Wasserstoffatome gebunden werden. Aus der Dreierwerthigkeit der Stickstoffatome erklärt sich auch die Existenz eines weiteren Stickstoffhydrids, des Azoimids, N_3H oder



Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid, N_3H .

Bei Behandlung verschiedener complicirter organischer Stickstoffverbindungen aus der Classe der von Gries entdeckten Diazoimidokörper, wie z. B. von Benzoylazoimid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ oder von Azimidoessigsäure $\text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ mit Alkalien oder Säuren wird der Stickstoff in Form von Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure N_3H abgespalten — Curtius 1890. Eine wässrige Lösung der Säure lässt sich bequem durch Einleiten der rothen Gase aus Salpetersäure und Arsenrioxyd in eine eiskalte verdünnte Lösung von Hydrazinhydrat herstellen. Durch Ueberleiten von Stickoxydul über Natriumamid gewinnt man leicht das gut krystallisirende Natriumsalz:



Die starke Stickstoffwasserstoffsäure bildet ein Analogon zu den Halogenwasserstoffsäuren (s. d.), von denen sie sich nur durch ihre explosiven Eigenschaften unterscheidet. Die wässrige Lösung gibt beim wiederholten Fractioniren ein unterhalb 45° siedendes Destillat, und aus diesem erhält man durch Trocknen mit Chlorcalcium die reine Substanz. Letztere ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt + 37°, von unerträglichem Geruch und äusserst explosiv; mit Wasser mischbar.

Ammoniakgas erzeugt mit der Säure dicke Nebel von Stickstoffammonium, $\text{N}_3 \cdot \text{NH}_4$, oder N_4H_4 , das grosse, glänzende sublimirbare Prismen bildet. Stickstoffdiammonium, $\text{N}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_5$, oder N_4H_6 , aus seinen Componenten beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Exsiccator in zollgrossen Prismen gewinnbar; schmilzt gegen 50° und ist sehr flüchtig. Diese Salze enthalten gleichfalls nur Stickstoff und Wasserstoff.

Stickstoffwasserstoff löst zahlreiche Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf. Die Stickstoffmetalle sind den Chlormetallen in sehr vielen Beziehungen vergleichbar. In verdünnter salpetersaurer Lösung fallen Stickstoffsilber, N_2Ag (vom Chlorsilber sich im Aeusseren nur durch seine Lichtbeständigkeit unterscheidend, aber beim Erhitzen oder durch Schlag ausserordentlich heftig explodirend) und Stickstoffcalomel, $(\text{N}_3)_2\text{Hg}_2$, quantitativ aus. Stickstoffbaryum, $(\text{N}_3)_2\text{Ba}$, krystallisirt wasserfrei.

Oxyde und Oxysäuren des Stickstoffs.

Die folgenden Verbindungen sind bekannt:

Stickoxydul	N_2O	Untersalpetrige Säure	$(\text{NOH})_2$
Stickoxyd	NO		
Salpetrigsäureanhydrid	N_2O_3	Salpetrige Säure	$\text{NO} \cdot \text{OH}$
Stickstoffperoxyd	NO_2 od. N_2O_4		
Salpetersäureanhydrid	N_2O_5	Salpetersäure	$\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$

Der elektrische Funke erzeugt in trockener Luft Stickstoffperoxyd, bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber Salpetersäure, die sich mit dem Ammoniak der Luft sofort zu salpetersaurem Ammoniak verbindet. Natürliche Vorkommnisse der Salpetersäure sind deren Natron-, Kali- und Kalksalz — die Salpeterarten. Diese Salze und die aus ihnen mittelst Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Salpetersäure bilden das Ausgangsmaterial (Jahresverbrauch an Chilisalpeter ca. 1 Mill. Tonnen) für die Oxyde und Oxy Säuren des Stickstoffs. Der stufenweise Abbau der sauerstoffreichsten und beständigsten Oxy Säuren dieser Gruppe ergibt sich aus einer Zusammenstellung der betreffenden Zersetzungen.

NO_3Na Chilisalpeter (Ausgangsmaterial)

$\text{NO}_3\text{Na} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{NaH} + \text{NO}_3\text{H}$ (Salpetersäure)

$2 \text{NO}_3\text{H} = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (mit wasserentziehenden Agentien)

$2 \text{NO}_3\text{H} = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (in der Gluthitze)

$(\text{NO}_3)_2\text{Pb} = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{O} + \text{PbO}$ (ebenso)

$\text{NO}_3\text{Na} = \text{NO}_2\text{Na} + \text{O}$ (Natriumnitrit, durch Schmelzen des Salpeters)

$2 \text{NO}_3\text{H} + \text{arsenige Säure} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{Arsensäure}$ (N_2O_3 dissociirt leicht)

$2 \text{NO}_3\text{H} + 3 \text{Cu} = 2 \text{NO} + 3 \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (Stickoxyddarstellung)

$\text{NO}_3(\text{NH}_4) = \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Stickoxydul, aus Ammoniumnitrat)

$\text{NO}_2(\text{NH}_4) = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Stickstoff, aus Ammoniumnitrit).

Die Maximalwerthigkeit des Stickstoffs dem Sauerstoff gegenüber ist 5, entsprechend der Stellung des ersteren Elements im periodischen System, und das sauerstoffreichste Oxyd: das „Stickstoffpentoxyd“ daher N_2O_5 ; von diesem bis zum Stickoxydul N_2O abwärts hat man eine Reihe, deren Regelmässigkeit nur durch den Umstand unterbrochen wird, dass man das Stickoxydul NO bisher in seiner verdoppelten Form N_2O_2 nicht kennt. Die Untersuchung dieser Reihe veranlasste Dalton zur Auffindung des „Gesetzes der multiplen Proportionen“ (s. u.).

Salpetersäure, NO_3H .

Diese sehr wichtige Verbindung, welche das Ausgangsmaterial für die sämtlichen übrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs bildet, wurde bis zum 16. Jahrhundert nach einer durch Geber überlieferten Methode aus ihren in der Natur vorkommenden Salzen dargestellt. Man erhitzte Kupfervitriol oder Alaun mit Salpeter, wobei die ersteren Substanzen Schwefelsäure abgaben, welche die Salpetersäure aus dem Salpeter in Freiheit setzte. Glauber stellte um 1650 zuerst die Salpetersäure durch Zersetzen des Salpeters mittelst Vitriolöl dar. Die qualitative Zusammensetzung der Substanz wurde namentlich von Lavoisier studirt, welcher dieselbe 1776 mit Hilfe von Quecksilber in Sauerstoff und Salpetergas (Stickoxyd) zerlegte, ohne jedoch die Natur des Salpetergases ermitteln zu können. Cavendish zeigte aber bereits 1784, dass Salpetersäure durch Einwirkung des elektrischen Funkens auf Luft, also aus Stickstoff und Sauerstoff, bei Gegenwart von Wasser, entsteht; hierbei scheint der Oxydation des Stickstoffs zu NO_2 die Bildung von Ozon voranzugehen. Das Stickstoffdioxyd geht dann mit Wasser sofort in Salpetersäure über, und diese Umwandlung ist bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Luft eine vollständige (s. u.). Blaue

Lakmüstinctur wird daher beim Durchschlagen des Funkens durch Luft bald geröthet, während auf Zusatz von Kalilauge in dem Gefass sich Salpeter, NO_3K , bildet. Die Ammoniumsalze der Salpeter- und salpetrigen Säure entstehen gelegentlich der Verbrennung oder Oxydation mancher Substanzen, wie Wasserstoff, Kohle, Alkohol, Phosphor u. s. w. Ammoniak NH_3 lässt sich direct durch Sauerstoff oder Ozon, sowie auch durch zahlreiche Oxydationsmittel in Salpetersäure überführen. In der Ackererde wird die Umwandlung von Ammoniumsalzen und von Nitriten in Nitrate durch Mikroorganismen bewerkstelligt.

Salpetersaure Salze oder Nitrate (von acidum nitricum) bilden sich in grossen Mengen aus verwesenden stickstoffhaltigen thierischen oder pflanzlichen Stoffen bei Gegenwart starker Basen; aus solchen stickstoffhaltigen Resten entstehen unter Einwirkung von Spaltpilzen zunächst Ammoniak und Ammoniumnitrit und durch deren Oxydation schliesslich Natron-, Kali- und Kalksalpeter, die sich in regen-

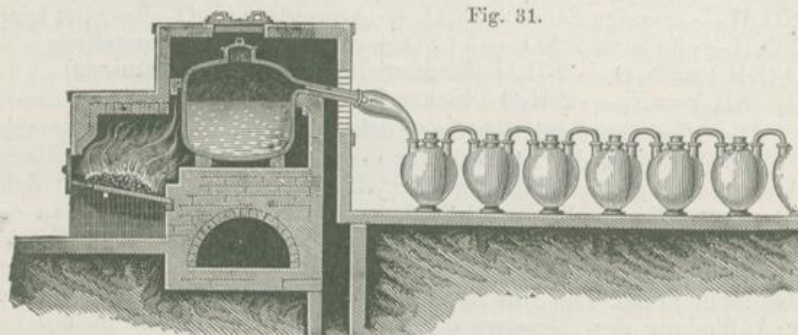
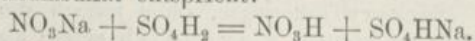


Fig. 31.

losen Landstrichen in ausgedehnten Lagern ansammeln. Von derartigen Herkommnissen wird das salpetersaure Natron (Natriumnitrat) als Chili- oder Perusalpeter bezeichnet. Salpeter trifft man indessen überall, wo die vorerwähnten Prozesse sich vollziehen, wie an den Mauern und im Boden von Stallungen u. s. w. In künstlich hergestellten Salpeterplantagen (Ungarn, Schweden) erzeugt man gleichfalls nicht unbedeutliche Mengen dieser Salze.

Die Salpetersäure gewinnt man im Grossen durch Zersetzung des billigen Natronsalpeters mittelst Schwefelsäure. Um hohe Temperaturen, bei welchen die entstehende Salpetersäure Zersetzung erleiden würde, zu vermeiden, nimmt man soviel Schwefelsäure, als der Bildung von saurem Natriumsulfat entspricht:

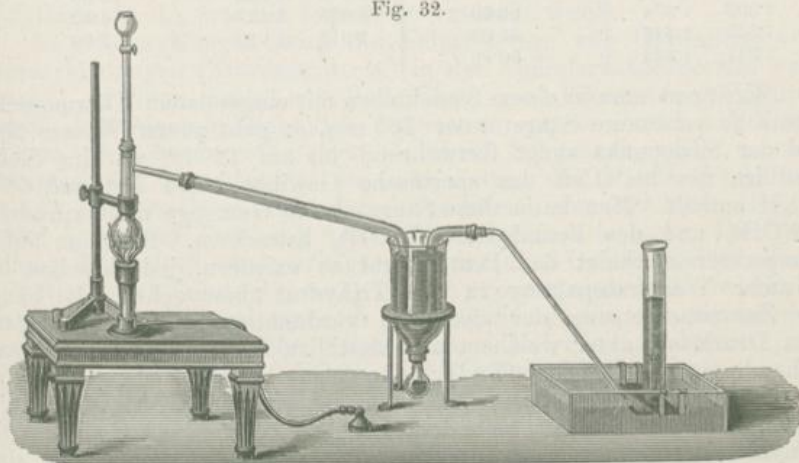


Die leicht flüchtigen Dämpfe der Salpetersäure condensirt man vollständig in einem System von Steinzeugkrügen, deren letzte zur vollständigen Verdichtung der Dämpfe Wasser enthalten und so eine verdünnte Säure liefern (Fig. 31). Bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Schwefelsäure lässt sich der Destillationsrückstand besser aus den gusseisernen Kesseln entfernen.

Im Kleinen führt man den Versuch in einer Glasretorte aus, in der man gepulverten und getrockneten Salpeter mit soviel englischer Schwefelsäure zusammenrührt, dass der Inhalt dünnflüssig ist, um hierauf durch vorsichtiges Erhitzen mit einer Gasflamme abzudestilliren.

Das reine **Salpetersäurehydrat** NO_3H bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte $D_0 = 1.559$; $D_{15} = 1.530$. Bei der Abkühlung auf -40° erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Wenn man die Säure unter gewöhnlichem Druck destillirt, so kommt sie bei 86° in's Sieden, unter theilweisem Zerfall: die ersten Theile des Destillats sind durch Stickstoffdioxyd gelbroth gefärbt, während die letzten Theile Wasser enthalten. Schon bei geringer Temperaturerhöhung, wie auch unter dem Einflusse des Lichts beginnt dieser (bei 280° vollständige) Zerfall der Salpetersäure nach der Gleichung $2 \text{NO}_3\text{H} = 2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Fig. 32.



Man kann den Zerfall der Salpetersäure sehr anschaulich in einem von A. W. v. Hofmann vorgeschlagenen Apparat demonstriren. (Fig. 32.) Hierzu lässt man tropfenweise Salpetersäure in ein mit Bimstein gefülltes glühendes Platinkölbchen einfließen: sofort entwickeln sich braunrothe Dämpfe, die sich in einer gut gekühlten U-Röhre zu einer dunkeln Flüssigkeit verdichten, während gleichzeitig ein farbloses Gas entweicht, das man in einem Cylinder über Wasser auffängt und ohne Mühe als Sauerstoff erkennt.

Um ganz reine Salpetersäure zu gewinnen, destillirt man deshalb mehrere Male nach Mischung mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, welche alles sich bildende Wasser zurückhält; hat man einen etwaigen Chlorgehalt der Säure nicht vermittelst Silbernitrat ausgefällt, dann wechselt man die Vorlage sobald chlorfreie Säure übergeht und befreit das Destillat vom Stickstoffdioxyd, indem man durch die mässig erwärmte Säure bis zum Erkalten trockenes Kohlendioxyd oder Luft durchleitet.

Die reine Salpetersäure wirkt stark ätzend; auf die Epidermis gebracht, erzeugt sie schmerzhaft Wunden, während die verdünntere

unter Nitrirung Haut, Horn, Wolle und andere organische Substanzen intensiv gelb färbt.

Mit Wasser mischt sich die Salpetersäure unter Wärmeentwicklung und Contraction (Volumverminderung), welche am stärksten ist, wenn man zu 1 Säuremolecül das Wasser im Verhältniss von 3 Molecülen zufügt. Der Säuregehalt der wässrigen Lösung lässt sich mit Hilfe des Aräometers sofort aus dem specif. Gewicht bestimmen.

Specifisches Gewicht		In 100 Theilen wässriger Säure befinden sich Theile NO_3H	Specifisches Gewicht		In 100 Theilen wässriger Säure befinden sich Theile NO_3H
bei 0°	bei 15°		bei 0°	bei 15°	
1·559	1·530	100·00	1·300	1·284	45·00
1·522	1·495	90·00	1·267	1·251	40·00
1·484	1·460	80·00	1·200	1·185	30·00
1·444	1·423	69·96	1·132	1·120	20·00
1·420	1·400	65·07	1·070	1·060	10·00
1·393	1·374	60·00	1·026	1·022	4·00
1·365	1·346	55·00	1·013	1·010	2·00
1·341	1·323	50·99			

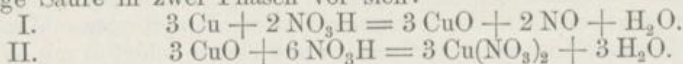
Erwärmt man in einem Siedekolben mit eingesetztem Thermometer eine sehr verdünnte Säure unter 760 mm, so geht zuerst Wasser über und der Siedepunkt steigt fortwährend bis auf 120·5°, wo eine Säure destillirt, die bei 15·5 das specifische Gewicht 1·414 hat und 68% NO_3H enthält. Man kann diese Säure als ein Gemenge des Trihydrats $\text{NO}(\text{OH})_3$ und des Pentahydrats $\text{N}(\text{OH})_5$ betrachten. Bei ganz tiefen Temperaturen scheint das Pentahydrat zu existiren, jedoch schon bei 0° unter Wassererspaltung in ein Trihydrat überzugehen. Es hängt die Zusammensetzung der siedenden verdünnten Salpetersäure ganz vom Druck ab, unter welchem man destillirt, denn wenn man die vorstehende Säure, die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure des Handels, unter stärkerem oder schwächerem Druck, als oben angegeben, nochmals destillirt, so ändert sich ihre Zusammensetzung allmählich, bis sie zuletzt wieder dem betreffenden Druck entsprechend constant geworden ist.

Die Salpetersäure bildet fast nur Salze von der allgemeinen Formel NO_3Me ; die neutralen salpetersauren Salze oder Nitrate sind sämmtlich in Wasser leicht löslich.

Zur Erkennung der Säure benutzt man daher ihre Fähigkeit, stark verdünnte Indigolösung zu bleichen (unter Bildung des gelbrothen Isatins); oder die violette bis braunschwarze Farbreaction (Anlagerung von NO an FeSO_4), welche auftritt, wenn man eine Mischung von englischer Schwefelsäure und concentrirtester Eisenvitriollösung im Reagenzrohr mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Salpetersäure oder von deren Salzen schichtet; in verdünnten Lösungen kann man leicht vermittelt Zink und Schwefelsäure zu salpetriger Säure reduciren, welche dann die Jodstärkereaction gibt.

In Folge ihres leicht stattfindenden Zerfalls wirkt die Salpetersäure stark oxydirend und findet daher in der anorganischen und organischen Chemie überaus häufig als Oxydationsmittel Verwendung. Taucht man einen am Ende glühenden Stab von Sprengkohle in reine Salpetersäure, so brennt die Kohle in der Flüssigkeit unter starkem Leuchten und lebhafter Dampfentwicklung weiter fort; Terpentinöl verpufft beim Ein-

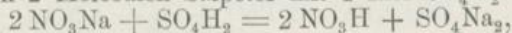
tropfen in ein Gemisch von rother rauchender Salpetersäure (s. u.) und Schwefelsäure. Wie der Kohlenstoff werden die meisten Nichtmetalle durch Salpetersäure in ihre sauren Oxydationsstufen übergeführt, so das Jod, der Schwefel, der Phosphor. Die Metalle, Gold und Platin ausgenommen, erleiden durch Salpetersäure Oxydation; die entstandenen Oxyde lösen sich fast immer in einem Ueberschuss der Säure zu Nitraten auf. Damit diese Lösung leichter erfolgt, nimmt man eine nicht allzu concentrirte, wässrige Salpetersäure, die zugleich als Lösungsmittel für das schon gebildete Nitrat dient. So geht z. B. die Umwandlung des Kupfers in salpetersaures Kupferoxyd (Kupferniträt) durch 70-procentige Säure in zwei Phasen vor sich:



Durch Reduction von Salpetersäure erhält man nicht nur die niederen Oxyde des Stickstoffs, sondern zuletzt auch Ammoniak und Hydroxylamin (s. d.), welches letztere so entdeckt wurde.

In grossen Mengen wird die Salpetersäure zur Gewinnung von Nitroverbindungen (Nitrobenzol etc.) in der Anilinfarbenfabrication verbraucht; sie dient ferner zur Herstellung von Pikrinsäure (Trinitrophenol), Nitroglycerin (eigentlich Salpetersäureglycerinester) und Nitrocellulose (Salpetersäureester der Cellulose, Schiessbaumwolle) in der Sprengtechnik; man benutzt sie zum Aetzen der Metalle (Stahl und Kupfer), sowie zu deren Auflösung (Silberniträt) oder Oxydation (Arsensäure); ferner zur Trennung von Gold und Silber u. s. w. Die Versendung der Salpetersäure erfolgt nicht ganz ohne Gefahr in Glasballons.

Rothe rauchende Salpetersäure ist eine durch reichliche Mengen Stickstoffdioxyd etc. roth gefärbte Säure, wie man sie bei der Destillation von 2 Moleculen Salpeter mit 1 Mol SO_4H_2 erhält:

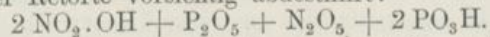


indem dann bei der zur vollständigen Umsetzung nothwendigen höheren Temperatur ein Theil der Salpetersäure schon bei der Entstehung zerfällt. Die rothe rauchende Salpetersäure enthält häufig, als sogen. Rohsäure, Schwefelsäure, Chlor und selbst Jod; sie hat das spec. Gew. 1.52—1.54 und ist ein noch stärkeres Oxydationsmittel wie die gewöhnliche Salpetersäure.

Als stärkstes Oxydationsgemisch auf nassem Wege ist ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure (s. d.) zu betrachten, welches auch Gold und Platin zu den entsprechenden Chloriden löst und daher als Königswasser bezeichnet wird.

Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 .

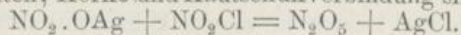
Das Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd lässt sich aus reiner Salpetersäure $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ darstellen, indem man zu derselben bei 0° ganz allmählich Phosphorsäureanhydrid zufügt und den entstandenen Syrup aus einer Retorte vorsichtig abdestillirt:



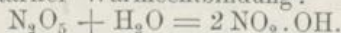
Kühlt man die Vorlage durch Wasser, so scheiden sich zwei Schichten ab, aus deren oberer man das Anhydrid durch Eiskühlung kann aus-

krystallisiren lassen. Ist beim Mischen der Ausgangsmaterialien die Temperatur nie über 0° gestiegen, dann krystallisirt in der Vorlage das Anhydrid sofort aus.

Es lässt sich auch durch Ueberleiten von Nitrylchlorid über erwärmtes Silbernitrat erhalten; Korke und Kautschukverbindung sind zu vermeiden:

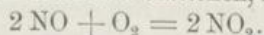


Salpetersäureanhydrid bildet farblose, glänzende rhombische Prismen, die bei ca. 30° zu einem dunkelgelben Liquidum schmelzen und gegen 50° unter partieller Zerlegung sieden. Es ist sehr unbeständig, gibt seinen Sauerstoff an brennbare Körper wie Phosphor oder entzündete Kohle leicht ab und explodirt beim Aufbewahren bei irgend höherer Temperatur nach einer gewissen Zeit. In trockener Luft verdampft oder sublimirt es rasch, in feuchter Luft ist es zerfliesslich und ebenso bildet es mit Wasser Salpetersäure unter starker Wärmeentbindung:

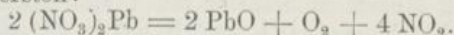


Stickstofftetroxyd, N_2O_4 und Stickstoffdioxyd, NO_2 .

Die braunrothen Dämpfe, welche bei der Vereinigung von 2 Volumen Stickoxyd mit 1 Volum Sauerstoff entstehen, sind Stickstoffdioxyd NO_2 :



Zur Darstellung etwas grösserer Mengen von Stickstoffdioxyd erwärmt man gepulvertes Bleinitrat, das man in einer Porzellanschale über freiem Feuer bis zum beginnenden Entweichen rother Dämpfe scharf getrocknet hat. Es empfiehlt sich das Bleinitrat mit etwas Quarzsand gemengt in einer an einem Ende geschlossenen Verbrennungsröhre im Gasofen zu erhitzen; dabei entweicht ein Gemenge von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff:



Leitet man die entweichenden Dämpfe durch eine in einer Kältemischung befindliche U-röhre, so verdichtet sich Anfangs eine blaugrüne Flüssigkeit; hernach beim Wechseln der Vorlage erhält man ein farbloses Liquidum; dabei entweicht aus der U-röhre fortwährend Sauerstoff, welcher einen glimmenden Holzspan sofort entzündet. Ebenso verflüssigt sich ein Gemisch von 2 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff.

Die in der U-röhre condensirte Flüssigkeit erstarrt durch genügend starke Abkühlung bei -20° in einer Eis- und Kochsalzmischung, (sicherer jedoch in einer Kältemischung aus krystallisirtem Chlorcalcium und Schnee oder zerstoßenem Eise) zu schwachgelben Krystallen, deren Schmelzpunkt bei -10° liegt. Bei -50° sind die Krystalle farblos.

Gas, Flüssigkeit und Krystalle sind aber nicht etwa die verschiedenen Aggregatzustände ein und desselben Stickstoffdioxydmoleculs NO_2 : vielmehr vollzieht sich bei dessen Condensation eine Verdoppelung des Moleculs und man hat nun das Stickstofftetroxyd N_2O_4 vor sich. Beim Verdampfen geht dasselbe umgekehrt mit steigender Temperatur allmählich wieder in das Dioxyd NO_2 über. Der Zerfall der Molecüle $\text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{NO}_2$ ist indessen nicht sofort für den Gaszustand oberhalb der Siedetemperatur, $+26^{\circ}$, ein vollkommener: wie die Dampfdruckbestimmung darthut, besteht das gasförmige Stickstoffperoxyd noch aus einem Gemenge

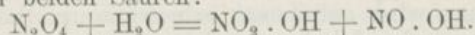
von Moleculen N_2O_4 mit solchen NO_2 , und erst bei circa 140° ist der Zerfall der grösseren Moleculé in die kleineren ein vollständiger geworden. Bei verschiedenen Temperaturen ergeben sich für die Zusammensetzung des Stickstoffperoxydgases folgende aus den entsprechenden Gasdichten abgeleitete Zahlen:

Temperatur:	Gasdichte (Luft = 1):	Zusammensetzung	
		NO_2 :	N_2O_4 :
26.7°	2.65	20%	80%
39.8°	2.46	29%	71%
60.2°	2.08	53%	47%
80.6°	1.80	77%	23%
135°	1.60	99%	1%
140°	1.58	100%	—

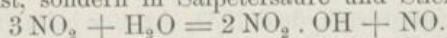
Man hat hier einen Dissociationsvorgang (Deville 1857) vor sich, d. h. die Zersetzung einer chemischen Verbindung durch die Wärme; eine Spaltung, welche beim Verschwinden ihrer einzigen Ursache, der erhöhten Temperatur die den chemischen Anziehungskräften direct entgegen wirkt, sofort wieder rückgängig gemacht wird.

Stickstoffperoxyd lässt sich auch darstellen, indem man die beim Uebergiessen von grob zerstoßenem Arsenioxyd mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.39) sich entwickelnden Dämpfe in einer Kältemischung condensirt. Die sich verdichtete Flüssigkeit ist ein Gemisch von Stickstofftrioxyd und Tetroxyd; durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff führt man dieselbe ganz in das letztere über und reinigt durch Rectification.

Stickstoffperoxyd zersetzt sich mit viel Wasser von 0° in Salpetersäure und salpetrige Säure, verhält sich hierbei also wie das gemischte Anhydrid dieser beiden Säuren:



Durch wärmeres Wasser wird das Peroxyd dagegen in Salpetersäure und Stickoxyd zersetzt, da salpetrige Säure bei höherer Temperatur nicht beständig ist, sondern in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt:

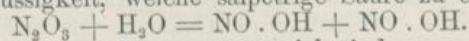


Bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Luft geht das Stickoxyd NO wieder in Peroxyd über, welches mit Wasser auf's neue Salpetersäure bildet und dergestalt kann schliesslich alles Peroxyd in Salpetersäure umgewandelt werden.

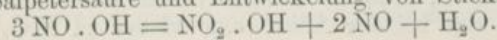
Da somit der Dampf des Stickstoffperoxyds auch an feuchter Luft saure Reaction annimmt, hat man dasselbe früher in unzutreffender Weise als „Untersalpetersäure“ bezeichnet.

Salpetrige Säure, $NO \cdot OH$.

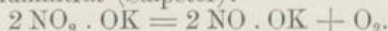
In wenig Wasser von 0° löst sich das Salpetersäureanhydrid zu einer blauen Flüssigkeit, welche salpetrige Säure zu enthalten scheint:



Diese wässrige Lösung zersetzt sich indessen sehr leicht unter Bildung von Salpetersäure und Entwicklung von Stickoxydgas:



Sehr beständig sind die salpetrigsauren Salze oder Nitrite, welche bequem, obwohl mit etwas freiem Alkali verunreinigt, durch Glühen der salpetersauren Salze (Nitrate) erhalten werden, wie z. B. das Kaliumnitrit aus dem Kaliumnitrat (Salpeter):



Noch leichter verlieren die Nitrate Sauerstoff, wenn man ihnen oxydirbare Metalle, wie Kupfer oder Blei beimengt.

Eine charakteristische Schwerlöslichkeit besitzt das salpetrigsaure Silber, NO_2Ag , im Gegensatz zu dem leicht löslichen Silbernitrat.

Die Atmosphäre enthält kleine Mengen von Ammoniumnitrit $\text{NO} \cdot \text{ONH}_4$, welches bei Verbrennungen und schon beim Verdunsten von Wasser an der Luft in kleinen Mengen auftritt. Aus den fast immer zuerst entstandenen Nitriten bilden sich dann in der Natur die Nitrate.

Salpetrigsäurehydrat hat in freiem Zustande nicht isolirt werden können. Wegen ihrer Zersetzlichkeit lässt sich die salpetrige Säure nicht aus ihren Salzen durch Schwefelsäure oder andere, selbst verdünnte Säuren abscheiden; es entwickelt sich dabei vielmehr unter Anhydridbildung ein Gemenge rothbrauner Dämpfe, das aus NO_2 und NO besteht, ähnlich demjenigen, welches aus Arsentrionydder Stärke- und Salpetersäure erhalten wird.

Gelöste salpetrige Säure ist, gleichwie ihre Zersetzungsproducte NO_2 und NO , ein Oxydationsmittel, das z. B. aus der Lösung von Jodiden freies Jod ausscheidet. Da die geringste Spur des letzteren Stärkekleister bläut, so ist jodkaliumhaltiger Stärkekleister ein sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure; ebenso auf salpetrigsaure Salze, wenn man aus diesen durch Hinzufügen von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure die salpetrige Säure in Freiheit setzt.

In anderen Fällen wirkt die salpetrige Säure als Reductionsmittel, indem sie selbst in Salpetersäure übergeht; angesäuerte rothe Kaliumpermanganatlösung wird auf Zusatz salpetrigsaurer Salze in Folge der Bildung von Manganoxydulsalz und Salpetersäure sofort entfärbt.

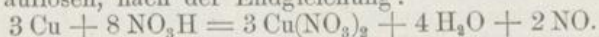
Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 .

Das Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 ist nur bei tiefen Temperaturen existenzfähig. Bei Einwirkung einer wässrigen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.30–1.35 auf Arsentrionydder Stärkemehl wird die Säure zwar zu salpetriger Säure reducirt, die dabei entweichenden Dämpfe bestehen jedoch nicht aus N_2O_3 , sondern aus dessen Dissociationsproducten NO_2 (resp. N_2O_4) und NO . Bei Einwirkung von Sauerstoff gehen diese Dämpfe ganz in NO_2 über. Flüssiges blaues Salpetrigsäureanhydrid erhält man beim Einleiten von Stickoxyd in flüssiges Stickstofftetroxyd bei -21° : $2 \text{NO} + \text{N}_2\text{O}_4 = 2 \text{N}_2\text{O}_3$. Die Erstarrungstemperatur der tiefblauen Flüssigkeit N_2O_3 liegt bei -82° . Bei 0° hat sie das spec. Gew. 1.449, und bei 3.5° kommt sie unter Zersetzung in's Sieden. Das blaue Stickstofftrioxyd beginnt aber schon im flüssigen Zustande oberhalb -21° sich in ein Gemenge von farblosem Stickoxyd und braunrothem Stickstoffdioxyd zu zerlegen. Diese beiden Gase besitzen oberhalb $+27^\circ$ kein merkliches Vereinigungsbestreben mehr, und vereinigen sich erst bei der Abkühlung wieder zu N_2O_3 .

Stickoxyd oder Stickstoffoxyd, NO.

Das Stickoxyd beobachtete bereits van Helmont, verwechselte es jedoch mit Kohlendioxyd; erst Priestley untersuchte dieses Gas genauer und beschrieb 1772 seine Eigenschaften. In der Natur tritt das Stickoxyd nicht auf, weil es sich sofort mit dem Sauerstoff der Luft zu braunrothem, gasförmigem NO₂ verbindet.

Es bildet sich beim Auflösen von Metallen und leicht oxydirbaren Körpern, wie Phosphor, in kalter Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. besonders wenn man noch soviel concentrirte Salpetersäure zufügt, dass eine lebhaft Gasentwicklung andauert. Zur Darstellung benutzt man gewöhnlich Kupferdrehspähe, welche sich in Salpetersäure schon in der Kälte auflösen, nach der Endgleichung:

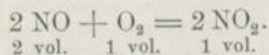


Einen regelmässigen Gasstrom erhält man, wenn man die Kupferspähe mit einer Salpeterlösung übergiesst, und dann langsam (aus einem Tropftrichter) conc. Schwefelsäure zufließen lässt. Dasselbe ist der Fall, wenn man zu einer salzsauren Eisenvitriol oder -chlorürlösung concentrirte Natriumnitritlösung allmählich zutreten lässt: $\text{FeCl}_2 + 2 \text{ ClH} + \text{NO}_2\text{Na} = \text{FeCl}_3 + \text{ClNa} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$. Alkalinitrite werden ferner zu NO reducirt durch Quecksilber und concentrirte Schwefelsäure, durch eine Lösung von Ferrocyankalium und Essigsäure etc.

Da das Stickoxyd sich mit dem anfänglich im Apparate enthaltenen Luftsauerstoff zu braunrothen Dämpfe von Stickstoffperoxyd NO₂ vereinigt, fängt man das entweichende Gas erst auf, wenn es völlig farblos geworden ist. Um es von beigemengtem Stickstoff und Stickoxydul zu befreien, leitet man es in eine kalte concentrirte Lösung von Eisenvitriol; von diesem wird nur Stickoxyd unter Bildung einer schwarzbraunen Verbindung aufgenommen und hernach beim Erwärmen der gesättigten Lösung wieder abgegeben: bloss die allerersten und letzten Antheile des Gases sind unrein. Stickoxyd lässt sich auch durch Uebergiessen grob zerstoßenen Eisenvitriols mit kalter conc. Salpetersäure darstellen.

Das Stickoxyd bildet ein farbloses Gas vom spec. Gew. 1·039 (Luft = 1). Es ist wie die übrigen sog. permanenten Gase erst in neuerer Zeit verflüssigt worden; bei einer kritischen Temperatur von $-93\cdot5^\circ$ wird es durch einen Druck von 71 Atmosphären condensirt; unter gewöhnlichem Druck (1 Atm.) geht es bei $-153\cdot6^\circ$ in den flüssigen Zustand über und gefriert bei -167° . Auch das flüssige Stickoxyd ist farblos. In reinem Wasser löst es sich nur wenig.

Höchst charakteristisch für das farblose Gas ist dessen Fähigkeit, mit viel Luft oder Sauerstoff braunrothe Dämpfe von Stickstoffperoxyd NO₂ zu bilden:

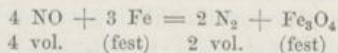


Man sieht diesen Vorgang sehr deutlich, wenn man einen nur theilweise mit Stickoxyd über Wasser gefüllten Glaseylinder senkrecht aus dem Wasser emporhebt, wobei das ausfließende Wasser durch Luft ersetzt wird, welche sofort rothbraune Dämpfe erzeugt.

Das Stickoxyd gibt seinen Sauerstoff meist minder leicht ab, wie das Oxydul, so dass eine angezündete Kerze oder brennender Schwefel

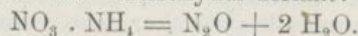
in demselben erlöschen; dagegen brennen stark glühende Holzkohle oder bereits entzündeter Phosphor beim Einführen in Stickoxyd mit lebhaftem Glanze weiter. Leitet man über metallisches Kalium in einer Kugelhöhre Stickoxydgas und erhitzt mit einer Weingeistflamme, so verbrennt dasselbe unter intensiver Lichterscheinung; Natrium bleibt dagegen unter denselben Umständen unverändert. Bringt man einige Tropfen Schwefelkohlenstoff in einen mit Stickoxyd gefüllten Cylinder, so mischen sich dem Gase alsbald Schwefelkohlenstoffdämpfe bei; dieses Gasgemenge lässt sich entzünden und brennt rasch mit schöner blauer, an chemisch wirksamen Strahlen reicher Flamme ab.

Von der Zusammensetzung des Stickoxyds kann man sich in ganz ähnlicher Weise überzeugen, wie von derjenigen des Oxyduls, indem man einem bestimmten durch Quecksilber abgesperrten Volum den Sauerstoff wegnimmt mit Hilfe einer Eisenspirale, welche man durch den galvanischen Strom zum Glühen erhitzt, so dass das Eisen sich oxydirt und den Sauerstoff entzieht. Man beobachtet hierbei nach dem Erkalten des Gases eine Verminderung desselben um die Hälfte des ursprünglichen Volums, sowie, dass der Rückstand aus reinem Stickstoff besteht. Die Zersetzung verläuft also nach der folgenden Gleichung:



Stickoxydul oder Stickstoffmonoxyd, N₂O.

Das Stickoxydulgas N₂O entdeckte Priestley 1772, als er feuchte Eisenfeile auf Stickoxydgas NO einwirken liess, welches an das Eisen hierbei die Hälfte seines Sauerstoffs abgibt. Es bildet sich auch beim Auflösen von reducirend wirkendem Zink oder Zinn in stark verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1:1). Zur Darstellung des Stickoxyduls eignet sich am besten die von holländischen Chemikern 1793 aufgefundene Bildung durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak, das bei ca. 160° in Wasser und Stickoxydul zerfällt:

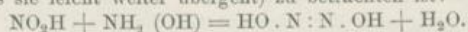


Das hygroskopische Salz wird durch Schmelzen in einer offenen Schaalē zunächst von Feuchtigkeit befreit und dann in einer gläsernen Retorte vorsichtig bis zur regelmässigen Gasentwicklung erhitzt; man unterbricht, bevor alles zersetzt ist, um Verunreinigungen des Gases oder Explosionen in Folge von Ueberhitzung zu vermeiden. Recht glatt wird ein Gemenge von trockenem Salpeter mit trockenem Ammoniumsulfat bei 230–300° zersetzt.

Als das freilich wenig beständige Zwischenproduct der Stickoxydulgewinnung aus Ammoniumnitrat, kann man das aus letzterem durch Abspaltung von 1 H₂O entstehende, aber unter den Reactionsbedingungen nicht fassbare Amid der Salpetersäure, Nitramid NO₂ · NH₂, betrachten. Isolirt wurde dieser Körper neuerdings von Thiele und Lachmann (Berl. Ber. 27, 1909) aus einer organischen Substanz, dem Nitrourethan NO₂ · NH · COOC₂H₅, das mit methylalkoholischem Kali zuerst nitrocarbaminsaures Kalium NO₂ · NK · CO₂K liefert, welches dann durch eine Mischung von Eis und Schwefelsäure in CO₂ und Nitramid gespalten wird. Extrahirt man letzteres mit Aether, so erhält man wasserhelle Prismen, die bei 72° unter Zersetzung schmelzen: NO₂ · NH₂ = N₂O + H₂O.

Salpetrigsaures Hydroxylamin zerfällt schon beim Erwärmen seiner wässrigen durch Vermischen von Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit gewonnenen Lösung in Wasser und Stickoxydul: NO₂H + NH₂(OH) = N₂O + 2 H₂O. Eine ebensolche verdünnte wässrige Lösung enthält nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur,

als erstes Spaltungsproduct, untersalpetrige Säure, die somit als das Hydrat des Stickoxyduls (in das sie leicht weiter übergeht) zu betrachten ist:



Für Nitramid und untersalpetrige Säure, als gleich zusammengesetzte Körper, wird neuerdings Stereoisomerie in Erwägung gezogen. (Ann. 296, 95 ff.)

Stickoxydul bildet ein farbloses Gas von schwachem Geruch und stüsslichem Geschmack; es hat das specif. Gewicht 1.52 (Luft = 1). Durch einen Druck von 36 Atmosphären lässt es sich bei 0° zu einer leicht beweglichen farblosen Flüssigkeit condensiren; unter gewöhnlichem Luftdruck verflüssigt es sich bei - 88°; als Flüssigkeit hat es bei 0° das spec. Gew. 0.9369. Beim raschen Verdunsten kühlt sich das Stickoxydul stark ab und erstarrt bei - 115° zu einer krystallinischen Masse). Unter 1 Atmosphäre löst 1 Volum Wasser bei 0° = 1.305 vol. Stickoxydul; bei 10° = 0.920 vol.; bei 20° = 0.670 vol.

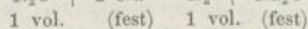
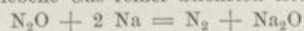
Das Stickoxydul N_2O spaltet sein Sauerstoffatom bei hohen Temperaturen (oberhalb 500°) ab und unterhält daher die Verbrennung. Es entzündet einen glimmenden Holzspahn, verbrennt glühende Holzkohle energisch und erhitzten Eisendraht unter Funken sprühen; Schwefel brennt in ihm nur, wenn er vorher stark genug erhitzt worden war; Phosphor ebenso mit blendendem Lichte. Mit Wasserstoff gibt N_2O ein explosives Gemisch ($\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Die Vereinigung des Stickoxyduls mit Sauerstoff gelingt dagegen nicht. Vom Sauerstoff lässt sich das Stickoxydul, bei aller Aehnlichkeit mit demselben, dadurch leicht unterscheiden, dass es mit Stickoxyd keine rothen Dämpfe (von Stickstoffperoxyd) bildet, wie dieses Sauerstoff (oder Luft) sofort thut.

Fig. 33.



Die Athmung vermag das Stickoxydul dagegen nicht zu unterhalten; es wirkt auf den Organismus unter eigenthümlichen Erscheinungen ein und führt schliesslich Bewusstlosigkeit und Tod herbei. Ersetzt man es jedoch vor dem Eintreten des letzteren wieder durch Luft, so tritt alsbald das Bewusstsein wieder ein, ohne dass sich nachtheilige Folgen zeigen. Athmet man es mit ($\frac{1}{4}$ seines Volums) Sauerstoff gemischt 1 bis 2 Minuten lang ein, dann erzeugt es Rausch und Heiterkeit, weshalb es Lachgas oder Lustgas genannt worden ist. Da es beim Einathmen auch Gefühllosigkeit hervorbringt, wird es bei chirurgischen Operationen mitunter (gemischt mit 1 Vol. Sauerstoff) als Anaestheticum verwendet.

Um die Volumzusammensetzung des Stickoxyduls festzustellen, erhitzt man in einer oben geschlossenen und umgebogenen durch Quecksilber abgesperrten Glasröhre Natrium (Fig. 33); hierbei verschliesst man zweckmässig das untere Ende der Röhre gleichfalls vorübergehend, um einen Austritt des erwärmten Gases zu verhindern. Nach dem Erkalten findet man, dass das Natrium ohne Aenderung des ursprünglichen Gasvolums sich oxydirt hat und dass das übriggebliebene Gas reiner Stickstoff ist:



Da nun 1 Volum des Gases 44 wiegt und $2 \times 14 = 28$ Gewichtstheile Stickstoff enthält, sind darin noch 16 Theile Sauerstoff vorhanden und die Molecularformel des Stickoxyduls ist N_2O .

Die Zusammensetzung des Stickoxyduls lässt sich auch leicht durch das Eudiometer feststellen, indem man es mit Wasserstoff verpufft und sich durch Messung davon überzeugt, dass die Zersetzung nach der folgenden Gleichung stattfand:



Untersalpetrige Säure, $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$.

Das Kalisalz der untersalpetrigen Säure (Divers, Zorn), Kaliumhyponitrit $\text{N}_2\text{O}_2\text{K}_2$, entsteht bei der Reduction von Kaliumnitrat oder Kaliumnitrit mittelst Natriumamalgam oder mit frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat. Aus den vorsichtig mit Essigsäure neutralisirten Lösungen bekommt man durch Zusatz von Silbernitrat NO_3Ag einen Niederschlag von Silberhyponitrit oder Nitrosylsilber $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$, als rein gelbes, ganz unlösliches Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure sowie in Ammoniak vollständig löst, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ohne Gewichtsverlust auf 100° erhitzt werden kann. Stärker erwärmt, zersetzt es sich bei 150° unter Verpuffung.

Neuerdings (1893) wurde von mehreren Seiten beobachtet, dass das bei Wechselwirkung von Hydroxylaminsalzen und Alkalinitriten in verdünnter und daher dissociirter wässriger Lösung als Durchgangskörper anzunehmende Hydroxylaminnitrit unter Wasserantritt etwas untersalpetrige Säure bildet, die leicht als gelbes Nitrosylsilber abgeschieden werden kann. (Berl. Ber. 26, 771; 1027; R. 675.) — Zerlegt man das Silbersalz mit verdünnter Salzsäure ($\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2 + 2\text{HCl} = \text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2 + 2\text{AgCl}$), so erhält man eine stark sauer reagirende, unbeständige Lösung von freier untersalpetriger Säure, welche Jodkaliumstärke bläut und Chamäleonlösung reducirt. Die freie untersalpetrige Säure kann aus der wässrigen Lösung mittelst Aether extrahirt und in krystallisirtem Zustande gewonnen werden. — Bereitet man sich aus $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$ und 2NaCl eine Lösung von Natriumhyponitrit und setzt ein Barytsalz zu, so scheidet sich als ein in Wasser fast absolut unlöslicher voluminöser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, aus sehr verdünnten Lösungen in centimeterlangen Nadeln, das Baryumhyponitrit aus: $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ba}$, welches sich mit Wasser beim Stehen, rascher beim Erwärmen, in Stickoxydul und Barythydrat zerlegt ($\text{N}_2\text{O}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{BaO}_2\text{H}_2$). Andere Salze sind durch Zersetzen des Silberhyponitrits durch CaCl_2 , SrCl_2 etc. bei Gegenwart von Salpetersäure und nachheriges Ausfällen mit Ammoniak als glänzende Krystallpulver erhalten worden. — Bei Einwirkung von Silberhyponitrit und Jodäthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ entsteht ein Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, dessen Dampfdichte bestimmt wurde; diese und die vermuthliche Existenz eines sauren Barytsalzes führt zur Formel $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ (= $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$) für die untersalpetrige Säure; das Stickoxydul darf jedenfalls als das Anhydrid der untersalpetrigen Säure aufgefasst werden, da letztere wie auch ihre Salze bei Einwirkung der wasserentziehenden Schwefelsäure Stickoxydul liefert.

Atomistische Theorie. Atom und Molecül.

Für die Erklärung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen und deren Umwandlung in einander wurde zu Beginn dieses Jahrhunderts die atomistische Theorie von fundamentalster Bedeutung. Schon Leucipp (500 v. Chr.) nahm in allen Körpern höchst feine, verschieden gestaltete und ihrem Wesen nach verschiedene kleinste Theilchen an, durch deren Verbindung die Bildung grösserer Massen erfolge. Epicur (345—274 v. Chr.) bildete diese Ansicht weiter aus, indem er die Untheilbarkeit und Unveränderlichkeit der kleinsten Theilchen aussprach und ihnen demgemäss die Bezeichnung „Atome“ (nicht zertheilbar, von α privativum und $\tau\epsilon\mu\epsilon\iota\upsilon\upsilon$ schneiden, zertheilen) beilegte. Die atomistische Theorie zieht sich von jener Zeit an durch die Jahrhunderte hindurch, von vielen Forschern angenommen und nach mehreren Richtungen ausgenutzt. In der Chemie war es zuerst Boyle (1627—1691), welcher die Atome so auffasste, wie es noch jetzt geschieht: er legte ihnen Schwere bei und dachte sich die Entstehung einer chemischen Verbindung als die innige Aneinanderlagerung dieser kleinsten Theilchen. Von grösster und allgemein

anerkannter Bedeutung für die Chemie wurde die atomistische Hypothese indessen erst, als man sie mit den Gewichtsverhältnissen, nach denen die verschiedenen Körper sich verbinden, in Zusammenhang brachte.

Experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung mit zuverlässigen Resultaten wurden zuerst von dem sächsischen Chemiker, Carl Friedrich Wenzel, veröffentlicht, indem derselbe die Gewichtsverhältnisse untersuchte, in denen verschiedene Basen, z. B. Kalk, Natron und Kali, sich mit Säuren verbinden. Seine „Lehre von der Verwandtschaft der Körper, Dresden 1782“ enthält namentlich die genauen Bestimmungen des Gewichtsverhältnisses, in welchem eine Anzahl von Säuren sich mit verschiedenen Basen zu neutralen Salzen verbinden. Dabei setzte Wenzel die Gewichtsmengen der neutralisirten Säure womöglich constant = 240 (240 Gran sind $\frac{1}{2}$ Unze), wobei es sofort möglich ist, den Vergleich anzustellen für die Gewichtsverhältnisse, nach denen verschiedene Basen, z. B. Kalkerde, Natron und Kali, durch verschiedene Säuren, wie z. B. Salpetersäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure neutralisirt werden. Die von Wenzel (l. c.) in allen diesen Fällen gefundenen Zahlen sind nachstehend zusammengestellt.

Es werden neutralisirt je 240 Gewichtstheile:

	Salpetersäure	Essigsäure	Schwefelsäure	Salzsäure
Durch Gew.-Theile:		Verhältniss wie	Verhältniss wie	Verhältniss wie
Kalkerde	$122\frac{2}{3}$	125 $(122\frac{2}{3})$	$162\frac{1}{2}$ $(122\frac{2}{3})$	$231\frac{2}{3}$ $(122\frac{2}{3})$
Natron	$143\frac{9}{10}$	$157\frac{2}{7}$ $(154\frac{1}{2})$	$190\frac{2}{3}$ $(143\frac{9}{10})$	286 $(151\frac{1}{2})$
Kali	$222\frac{2}{3}$	$241\frac{4}{9}$ $(237\frac{1}{5})$	$290\frac{1}{7}$ $(219\frac{1}{8})$	$440\frac{4}{9}$ $(233\frac{1}{5})$

Ein Blick auf diese Versuchsdaten Wenzel's zeigt, dass das Gewichtsverhältniss für Kalkerde, Natron und Kali innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe bleibt, ob man z. B. diese Basen nun durch Salpetersäure oder Essigsäure neutralisirt; noch deutlicher sieht man dies ausserdem für alle Fälle, insbesondere für Salpetersäure und Schwefelsäure aus den, neben den Zahlen Wenzel's eingeklammerten Umrechnungen. Wenzel's experimenteller Antheil an der Begründung und Entdeckung des Aequivalentgesetzes ist hiernach ein wesentlicher und neuerdings ganz mit Unrecht in Abrede gestellt worden.

Diese Arbeiten wurden von Richter in Berlin von 1789 bis 1802 fortgesetzt. Derselbe hat zuerst die relativen Gewichtsmengen, in welchen sich die Säuren und die Basen mit einander verbinden, in Form von Reihen zusammengestellt; eine solche Reihe, in der die Mengen angegeben sind, mit welchen die verschiedenen alkalischen und erdigen Basen dieselbe Quantität einer Säure, z. B. 1000 Gewichtstheile Schwefelsäure, neutralisiren, nannte er Massenreihe oder Neutralitätsreihe. Umgekehrt gab er auch solche Reihen an für die Mengen verschiedener Säuren, durch welche ein und dasselbe Gewicht einer bestimmten Base neutralisirt wird.

Erst 1802 wurde es von Fischer ausdrücklich hervorgehoben, dass man alle diese Reihen zu einer einzigen Tabelle vereinigen könne, welche in zwei Columnen getheilt, alle Gewichtsverhältnisse angibt, nach denen sich Basen und Säuren zu neutralen Salzen verbinden; es war das die Tafel der Aequivalentgewichte für (wasserfreie) Basen und Säuren. Ersetzt man die Zahlen von Richter durch die viel genaueren, welche später Berzelius angab, so hat man folgende Tafel:

Basen:	Säuren:
Thonerde . . . 214	Flusssäure . . 134
Magnesia . . . 558	Kohlensäure . . 276
Ammoniak . . . 327	Salzsäure . . . 343
Kalk 356	Oxalsäure . . . 453
Natron 391	Phosphorsäure 446
Strontian . . . 647	Schwefelsäure 501
Kali 590	Salpetersäure 677
Baryt 957	Essigsäure . . . 643

Diese Tabelle gibt unmittelbar für jede einzelne Base die Gewichtsmengen der verschiedenen Säuren an, welche erforderlich sind, um die Base in ein neutrales Salz überzuführen; und ebenso lassen sich daraus direct die Mengen der verschiedenen Basen ablesen, welche zur Neutralisation einer jeden Säure gebraucht werden. Es werden z. B. 356 Gewichtstheile Kalk neutralisirt durch 343 Theile Salzsäure, oder durch 501 Theile Schwefelsäure, oder durch 677 Theile Salpetersäure u. s. f.

Die Fischer'sche Aequivalententafel setzt stillschweigend den Satz voraus, den die meisten Chemiker schon damals als selbstverständlich annahmen:

In jeder chemischen Verbindung sind die Gewichtsverhältnisse der in ihr enthaltenen Bestandtheile unabänderlich dieselben. Die vollständige Richtigkeit dieses Satzes wurde durch Arbeiten von Proust erwiesen, welche den Jahren 1801—1808 angehören, nachdem Berthollet mehr geistreich als zutreffend in seiner „Statique chimique“ (1804) die Behauptung aufgestellt hatte, dass die Gewichtsverhältnisse chemischer Verbindungen meistens veränderlich und durchweg von den wechselnden physikalischen Umständen abhängig seien. Demgegenüber stellt Proust ein für allemal den Unterschied zwischen den chemischen Verbindungen und den Lösungen oder Mischungen fest: er zeigte, dass die Zusammensetzung der ersteren stets eine völlig constante, also auch umgekehrt eine solche Constanz das Merkmal des chemischen Individuums ist, hingegen Lösungen, Legirungen und ähnliches aus einer wechselnden Mischung verschiedener solcher Individuen bestehen.

Während die Untersuchungen Wenzel's und Richter's (von dem auch die Bezeichnung „Stoichiometrie“ oder „Messkunst chemische Elemente“, von στοιχειον, Grundstoff, herrührt) sich mit den Salzen und ihren Bestandtheilen, den Säuren und Basen, beschäftigen — also nur mit Substanzen, welche ihrerseits bereits aus mehreren Elementen bestehen — arbeitete Proust in seinen denkwürdigen Untersuchungen über die Constanz der chemischen Verbindungen vorzugsweise mit einfachen Grundstoffen, indem er die Oxyde und Sulfide zahlreicher Metalle studirte. Dabei nahm er sehr bald wahr, dass die Verbindung zweier Elemente nicht nur in einem, sondern auch in mehreren, aber in jedem einzelnen Falle in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen stattfinden kann, indem z. B. das Kupfer sich mit Sauerstoff entweder zu Kupferoxyd oder zu Kupferoxydul, ebenso das Zinn sich mit Sauerstoff entweder zu Zinnoxid oder zu Zinnoxidul verbindet.

Zu Anfang des 19. Jahrhunderts analysirte der englische Forscher J. Dalton (1766—1844) das ölbildende Gas oder Aethylen (C_2H_4) und das Kohlenwasserstoffgas oder Methan (CH_4); hierbei fand er, dass auf dieselbe Gewichtsmenge Kohlenstoff in dem letzteren genau das Doppelte der Gewichtsmenge an Wasserstoff enthalten ist, wie in ersterem. Er traf seiner Erwartung gemäss dieselbe Regelmässigkeit bei den Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs wieder an, indem das Kohlenoxyd (CO) auf eine gleiche Kohlenstoffmenge nur halb soviel Sauerstoff enthält, wie das Kohlendioxyd (CO_2); und für den Stickstoff fand er sogar in dessen theilweise erst kurz vorher entdeckten Oxydationsstufen fünf Substanzen, deren Sauerstoffgehalt in dem einfachen Verhältniss der ganzen Zahlen von 1 bis 5 zunimmt, wenn man in allen fünf Verbindungen dieselbe Gewichtsmenge Stickstoff einem Vergleich zu Grunde legt. So entdeckte Dalton das Gesetz der **multipeln Proportionen**, welches besagt: Wenn sich zwei Elemente in mehreren Verhältnissen mit einander verbinden und man die Gewichtsmengen des einen Elements in diesen sämtlichen Verbindungen als constant annimmt, so stehen die Gewichtsverhältnisse des zweiten Elements in denselben Verbindungen unter einander im Verhältniss einfacher ganzer Zahlen.

Dalton blieb indessen in seinem Werke, welches 1808 unter dem Titel: „New System of Chemical Philosophy“ erschien, bei der empirischen Formulirung dieses Gesetzes nicht stehen, vielmehr vermochte er dasselbe wie auch die Gesetzmässigkeiten von Wenzel und Richter durch die Einführung der **atomistischen Hypothese** zu erklären. Dazu nahm er an, dass alle Körper aus äusserst kleinen, für die gewöhnlichen Hilfsmittel nicht weiter zerlegbaren Theilchen, den Atomen, zusammengesetzt seien. Jedes chemische Element besteht nur aus einer einzigen Art von Atomen, welche sämmtlich unter einander vollkommen ähnlich, also vor allem auch gleich schwer sind und durch deren An- und Nebeneinanderlagerung grössere Massen des betreffenden Elements gebildet werden. Dadurch, dass sich die Atome zweier verschiedener Elemente im Raume fest aneinanderlagern, kommen die chemischen Verbindungen zu Stande; von vorne herein ist es hierbei sehr wohl denkbar, dass sich mit einem Atom eines Elements z. B. einem Kohlenstoffatom, entweder nur ein Sauerstoffatom, oder aber deren zwei, verbinden und so muss man sich das Kohlenoxyd CO , oder das Kohlendioxyd CO_2 , constituirt denken. Die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe besitzen die Zusammensetzung: Aethylen CH_2 (oder richtiger verdoppelt C_2H_4) und Methan CH_4 . Für den Stickstoff und Sauerstoff gibt es thatsächlich sogar fünf derartige atomistische Combinationen: N_2O , (N_2O_2) , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 . So erklärt sich das Gesetz der multipeln Proportionen, so erklärt sich eine fast unabsehbare Reihenfolge chemischer Thatsachen in der denkbar einfachsten Weise. Die Beobachtungen Wenzel's und Richter's laufen auf die Thatsache hinaus, dass die Basen und Säuren auch aus solchen Atomgruppierungen bestehen, der Kalk ist CaO , das Kali K_2O , die (wasserfreie) Schwefelsäure SO_3 , die (wasserfreie) Salpetersäure N_2O_5 u. s. f.: im weiteren sind es diese Atomcomplexe, welche zu Salzen zusammentreten, wie z. B. $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3$ (Gyps), $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ (Kaliumsulfat).

Da das Gewicht der Atome unabänderlich ist, müssen auch die Gewichte, mit denen die als Basen oder Säuren bezeichneten Atomcomplexe ihre Verbindungen bilden, unabänderlich sein.

Dalton war auch der erste, welcher das relative Gewicht der Atome zu bestimmen suchte, da das absolute in Folge ihrer ausserordentlichen Kleinheit sich nicht ermitteln lässt. Zu dem Zwecke machte er die nun freilich unzutreffende Annahme, dass die beständigsten Verbindungen zweier Elemente von jedem derselben je 1 Atom enthielten und bestimmte einfach das Verhältniss, nach welchem in solchen Fällen die beiden Elemente sich verbinden. Zugleich suchte er die chemische Schreibweise dadurch zu vereinfachen, dass er für die Atome der einzelnen Elemente abkürzende Symbole aufstellte, welche zugleich jedesmal auch den Begriff einer bestimmten Gewichtsmenge, eben des Atomgewichts, in sich einschlossen.

Für den Sauerstoff setzte er einen einfachen Kreis, \bigcirc , den Wasserstoff, \odot , den Stickstoff \bigcirc , den Kohlenstoff \bullet ; dementsprechend war Kohlenoxyd = $\bigcirc\bullet$, Kohlendioxyd $\bigcirc\bullet\bigcirc$ u. s. f. Die numerischen Werthe, welche Dalton für die Atomgewichte angibt, lassen jedoch, auch wenn man sie auf die richtigen Multipla oder Submultipla um-

rechnet, in Folge der damaligen mangelhaften analytischen Methoden noch zu wünschen übrig. Der Bewunderung, welche man dem trotzdem richtig erfassenden theoretischen Scharfblick Dalton's schuldet, thut dieser Umstand indessen keinen wesentlichen Abbruch.

Diese letzteren Bemühungen Dalton's um die Bestimmung der relativen Atomgewichte (der Verbindungsgewichte der kleinsten, bei chemischen Processen in Betracht kommenden Theilchen der Elemente) wurden bald von vielen Seiten unterstützt, so dass man verhältnissmässig rasch zu einem annehmbaren Ergebniss gelangte. Es ist das vor allem den mit ebensoviel Ausdauer wie Umsicht durchgeführten Arbeiten des schwedischen Chemikers Berzelius (1779—1848) zu verdanken. Derselbe schlug ferner vor, als abkürzende Symbole der Elementaratome, wie solche im Vorstehenden (vgl. S. 7 u. 9) benützt sind, die Anfangsbuchstaben der lateinischen Benennungen der Elemente zu verwenden; hiernach ist das Zeichen für Sauerstoff = O von Oxygenium, für Wasserstoff = H von Hydrogenium, für Stickstoff = N von Nitrogenium, für Kohlenstoff = C von Carboneum, wobei man in den zahlreichen Fällen, in denen mehrere Elemente den gleichen Anfangsbuchstaben besitzen, diesen einen Buchstaben, für sich allein, für das wichtigste Element nahm und bei den übrigen noch einen zweiten Buchstaben beifügte. So ist Schwefel (Sulphur) = S, Silicium = Si, Selen = Se, Strontium = Sr, u. s. f. Die relativen Werthe der mit diesen Symbolen verbundenen Atomgewichte bestimmte Berzelius fast durchweg mit grosser Schärfe.

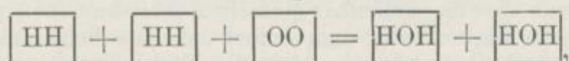
Längere Zeit liefen freilich bei der Atomgewichtsbestimmung noch einige Inconsequenzen mit unter, welche zur Folge hatten, dass mehreren Elementen fälschlich ein halbirtes Atomgewicht (mit dem Wasserstoff = 1 [conventionelle Einheit] z. B. dem Kohlenstoff = 6 statt 12; dem Sauerstoff = 8 statt 16) beigelegt wurde. Erst in der neueren Zeit hat man für alle Atomgewichte die auf einheitlichen Principien beruhenden Zahlenwerthe angenommen und zugleich die letzten direct absehbaren Folgerungen aus der atomistischen Hypothese in umfassender Weise gezogen, durch Aufstellung des auf den Atomgewichten beruhenden natürlichen oder periodischen Systems der Elemente, welches zur Zeit in systematischer Beziehung mehr wie irgend eine andere Verallgemeinerung die gesammte chemische Wissenschaft und das chemische Lehrgebäude überragt (s. weiter unten).

Bevor eine einwurfsfreie Feststellung der Atomgewichte möglich war, musste man vor allem den Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Arten kleinster Theilchen, zwischen Atom und Molecul für einfache wie für zusammengesetzte Substanzen in sicherer Weise verstehen. In der That erkannte man aus den unten etwas näher zu besprechenden einfachen Volumbeziehungen bei der chemischen Verbindung gasförmiger Körper bald, dass die für sich, also im Gaszustande, isolirt existirenden kleinsten Theilchen der Elemente im Allgemeinen nicht identisch sind mit deren Atomen: vielmehr bestehen z. B. die kleinsten Sauerstofftheilchen, die wir kennen, bereits aus je 2 Atomen, was man OO oder einfacher O_2 schreibt; die Wasserstofftheilchen sind H_2 , die Stickstofftheilchen N_2 . Solche aus mehreren gleichartigen Atomen

zusammengesetzte Theilchen bezeichnet man als Molecüle der einfachen Körper; auf ganz gleicher Stufe mit denselben stehen in mehrfacher Hinsicht die aus verschiedenartigen Atomen gebildeten Atomgruppen, wie Wasser H_2O , Kohlendioxyd CO_2 , Ammoniak NH_3 , welche man im Allgemeinen als Molecüle zusammengesetzter Substanzen den vorigen zur Seite stellt.

Beide Kategorien von Molecülen, sowohl die aus gleichartigen, wie die aus ungleichartigen Atomen bestehenden, können sich bei chemischen Processen in ihre Atome spalten.

So muss man z. B. die Bildung des Wassers schreiben:



es treten dabei also nicht nur die Atome des Wasserstoffs und Sauerstoffs auf Grund ihres Anziehungsvermögens zu Wassermolecülen zusammen, vielmehr ist, wie man ohne weiteres sieht, für das Zustandekommen des Processes auch mindestens eine Spaltung nöthig, nämlich die des Sauerstoffmolecüls in Sauerstoffatome. Hiernach versteht man, warum die Verbrennung nicht von selbst eintritt, wenn man die beiden Gase bei gewöhnlicher Temperatur vermischt: für die erforderliche Lockerung der Atome bedarf es vielmehr der Entzündung des Knallgases durch eine Flamme oder durch den elektrischen Funken. Hat man jedoch den Process nur an einer noch so kleinen Stelle eines selbst sehr grossen Knallgasvolums auf die angedeutete Weise eingeleitet, dann entwickelt sich von dort aus soviel Wärme, dass dieselbe für eine Fortpflanzung der Reaction mehr als genügend ist. Dieselbe erfolgt daher, obwohl sie nicht von selbst eintritt, doch, sobald sie einmal begonnen hat, mit bekannter Heftigkeit, indem sie sich mit der Geschwindigkeit von 34 Metern in der Secunde fortpflanzt.

Fest begründet wurde die Unterscheidung zwischen Atom und Molecül durch eine Entdeckung Gay-Lussac's (1778—1850), die an Tragweite derjenigen Dalton's nicht nachstand. In einer gemeinsamen Arbeit bewiesen Gay-Lussac und Humboldt 1805, zur Erledigung der immer wieder auftauchenden Frage nach der genauen Volumzusammensetzung des Wassers, dass dasselbe ganz genau durch die Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff gebildet wird. Bei dieser Veranlassung wandte sich Gay-Lussac dem Studium der Volumverhältnisse zu, mit denen sich noch andere Gase verbinden; und bald (1808) konnte er sein **Volumgesetz** mittheilen, wonach gasförmige Körper sich durchweg nach sehr einfachen Volumverhältnissen vereinigen und auch das Volum des Productes, im Gaszustande gemessen, sich stets in einfachster Beziehung zu den Volummen der Ausgangsmaterialien befindet.

Da der atomistischen Theorie zufolge die chemische Verbindung aller Körper, also auch die der Gase nichts anderes ist, wie ein Zusammen-treten von Atomen, so muss man aus dem Gesetze von Gay-Lussac folgern, dass die Volumgewichte sich in einem sehr einfachen Verhältniss zu den Atomgewichten befinden.

Es war Avogadro, der 1811 den Zusammenhang zwischen diesen Thatsachen in der richtigen Weise erklärte, indem er in Übereinstimmung mit physikalischen Erscheinungen (dem gleichmässigen Verhalten der Gase bei Temperatur- und Druckänderungen) annahm, dass alle Gase in gleichen Volumen (bei derselben Temperatur und demselben Druck) auch eine gleiche Anzahl von Moleculen enthalten. Wenn man die Gasmoleculen = Atome setzen könnte, wären die Volumgewichte der einzelnen Gase den Atomgewichten der betreffenden Substanzen durchweg proportional, und die Atomgewichtsbestimmung würde dann einfach mit derjenigen der Gas- oder Dampfdichten zusammenfallen.

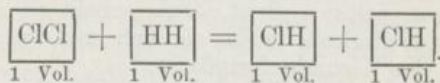
Macht man aber diese offenbar einfachste Annahme für einen Augenblick versuchshalber, so trifft man sofort auf eine Schwierigkeit. Die Beobachtung ergibt beispielsweise für die Verbindung von Chlor mit Wasserstoff die nachstehenden Volumverhältnisse:

1 Vol. Chlor + 1 Vol. Wasserstoff = 2 Vol. Chlorwasserstoff

Setzt man nun 1 Vol. = 1 Atom, so bekommt man:

1 Atom Chlor + 1 Atom Wasserstoff = 2 Atome Chlorwasserstoff
oder Cl + H = 2 (ClH).

Diese Gleichung ist jedoch nicht möglich, da sie rechts doppelt soviel Substanz angibt, wie auf der linken Seite; um sie aufrecht zu erhalten, müsste man daher den Avogadro'schen Satz fallen lassen, wodurch man aber in weitere Schwierigkeiten käme. Alles erklärt sich nun auf die einfachste Art dadurch, dass man in der oben bereits angegebenen Weise annimmt, die kleinsten Theilchen des Chlors und des Wasserstoffs beständen aus je 2 Atomen. Die Gleichung der Chlorwasserstoffbildung wird dann:



In ganz entsprechender Weise muss man die Synthese des Wassers schreiben:



in welchem Falle, wie in manchen anderen, freilich eine „Contraction“ erfolgt, indem sich 3 Volume zu nur 2 Volumen verbinden.

Bei fortgesetzter Untersuchung dieser Fragen hat man gesehen, dass die gasförmigen Moleculen zahlreicher Elemente aus je zwei Atomen bestehen, z. B. O₂, H₂, N₂, Cl₂, Br₂, J₂. Hier wären also die Gasdichten auch den Atomgewichten direct proportional. Dieses ist jedoch keineswegs immer der Fall; das Ozon, die allotrope Modification des Sauerstoffs, besitzt Moleculen O₃; der Phosphor ist P₄, das Arsen ist As₄ u. s. w. Andererseits sind die dampfförmigen Moleculen des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers aus isolirten Atomen gebildet: Zn, Cd, Hg.

Zu Gunsten der Existenz einzelner Atome im Augenblick der chemischen Wechselwirkung sprechen auch die Erscheinungen des „status nascens“ (Entstehungszustand). Viele Elemente, die sich in Berührung mit anderen Körpern sehr indifferent erweisen zeigen eine grosse Reactionsfähigkeit, sobald man sie im Momente ihrer Isolirung auf jene anderen Substanzen einwirken lässt. Gewöhnliches Wasserstoffgas übt bei Zimmer-

temperatur keinerlei Einwirkung auf zahlreiche reducibare Verbindungen aus; bringt man diese reducibaren Körper aber in eine Mischung, in welcher sich Wasserstoffgas entwickelt, z. B. von Zink oder Eisen mit einer verdünnten Säure, oder von Natriumamalgam mit Wasser oder Weingeist, so erfolgt die Einwirkung des Wasserstoffs auf die zugefügte Substanz mit bedeutender Energie. Zur Erklärung dieses activen Verhaltens des Wasserstoffs nimmt man an, dass bei seiner Darstellung zunächst die unverbundenen Atome in Freiheit treten. Diese vereinigen sich in Abwesenheit reducibarere Substanzen mit einander zu Wasserstoffmoleculen: $H + H = H_2$, welche in Gasform entweichen; können die Atome dagegen eine Reduction, unter Bildung von Wasser H_2O , oder Chlorwasserstoff HCl , vollziehen, so thun sie dieses und der Wasserstoff wird als solcher gar nicht sichtbar; der fertig entwickelte Wasserstoff reagirt dagegen ungleich weniger leicht, weil seine Moleculen bei der Einwirkung wieder in Atome gespalten werden müssen.

Daraus ergibt sich also, dass die Gas- und Dampfdichten dem Atomgewicht nicht durchweg proportional, sondern wechselnde Multipla desselben sind. Wohl aber sind, da gleiche Volume aller Gase nach Avogadro gleich viel Moleculen enthalten, diese Gas- und Dampfdichten direct proportional dem Moleculargewicht der verschiedenen gasförmigen Substanzen. In Folge dessen ist die Bestimmung der Gas- oder Dampfdichten eines der wichtigsten Hilfsmittel für die (relative) Moleculargewichtsbestimmung der verschiedenartigsten Substanzen. Kennt man das Moleculargewicht einer elementaren Substanz und auch die Zahl der im Molecul enthaltenen Elementaratome, so erhält man durch die einfache Division dieser Zahl in das Moleculargewicht das Atomgewicht des betreffenden Elements: weshalb die Gas- und Dampfdichtebestimmungen, unter steter Zugrundelegung des Avogadro'schen Satzes, auch für die Atomgewichtsbestimmung — neben dem Gesetz von Dulong und Petit (die Wärmecapacität der Elemente betreffend, 1819), sowie dem von Mitscherlich ebenfalls 1819 entdeckten Isomorphismus — das hauptsächlichste Hilfsmittel geworden sind.

Es dauerte jedoch mehrere Jahrzehnte, bis die vorerwähnten Methoden in einwurfsfreier Weise für die Atomgewichtsbestimmung benutzt wurden, die Atomgewichte derart in einheitlicher Weise festgestellt werden und dem periodischen System der Elemente als sichere Grundlage dienen konnten.

Dampfdichte- und Moleculargewichtsbestimmung.

Als Gas- und Dampfdichtebestimmungen bezeichnet man die Ermittlung des specifischen Gewichts von Gasen und Dämpfen bei gewöhnlicher oder auch bei höheren Temperaturen, wobei man das gefundene Resultat entweder auf Luft, oder auf den 14388mal leichteren Wasserstoff, als Einheit, zu beziehen pflegt. Die sehr genaue Feststellung solcher Werthe gehört zu den schwierigeren Aufgaben der Physik, weil das Gewicht der gasförmigen Substanzen stets sehr klein ist und einen verhältnissmässig grossen Raum einnimmt.

Um die Dichte der Gase zu bestimmen, füllt man einen Ballon zunächst mit Wasser (oder mit Quecksilber), und stellt seinen Voluminhalt durch Wägungen fest; hierauf wird der Ballon mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt und sein Gewicht wiederum ermittelt, wobei man

jedoch auf den relativ sehr grossen Gewichtsverlust des gefüllten Ballons, durch die von ihm verdrängte Luft, ganz besondere Rücksicht zu nehmen hat.

Zur Messung der Dichtigkeit von Dämpfen, die nur bei höheren Temperaturen im gasförmigen Zustande verbleiben, ist es zweckmässig, die Dämpfe beträchtlich über den gewöhnlichen Siedepunkt der betreffenden Substanz zu erhitzen, oder unter verminderten Druck zu bringen, damit dieselben den Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzen folgen und das Resultat sich mit Hilfe der üblichen Correctionsrechnungen auf 0° und 760 mm reduciren lässt. Die in verschiedenen Modificationen benutzten Methoden beruhen auf zwei Principien: 1. Man bestimmt das Gewicht des Dampfes, von welchem ein bekanntes Volum unter gegebenen Bedingungen angefüllt wird. 2. Man misst das Volum, welches eine vorher abgewogene, also ihrem Gewicht nach bekannte Substanzmenge nach der Verdampfung einnimmt.

1. Methode von Dumas, wobei das Gewicht eines bestimmten Dampfvolums ermittelt wird. In einem mit feiner, geöffneter Spitze versehenen Ballon erhitzt man die Substanzen in einem genügend heissen Bad zum lebhaften Sieden, wodurch von den sich entwickelnden Dämpfen die im Ballon befindliche Luft verdrängt wird (resp. bei leicht oxydirbaren Körpern der vorher eingeführte Wasserstoff oder Stickstoff). Bald ist der Ballon nur noch mit dem Dampf der Substanz — entsprechend der Temperatur des Bades und dem gerade herrschenden Barometerstand — gefüllt. Man erkennt dieses daran, dass der aus der geöffneten Spitze des Ballons austretende starke Dampfstrom plötzlich aufhört. Die Spitze wird nunmehr geschlossen und durch Wägung des Ballons, dessen Eigengewicht man schon vor dem Versuch bestimmt hatte, das Gewicht derjenigen Substanzmenge gefunden, welche als Dampf den Ballon erfüllt. Da man durch Wägung des Ballons mit Wasser oder mit Quecksilber auch dessen Voluminhalt kennt, sind nunmehr alle zur genauen Berechnung der Dampfdichte nothwendigen Daten vorhanden.

2. Methode von Gay-Lussac und A. W. Hofmann, wobei das Volum des Dampfes gemessen wird, den eine vorher abgewogene Substanzmenge entwickelt. Flüssigkeiten bringt man in einem kleinen Stöpselgläschen, feste Substanzen in einem kleinen Glaseimerchen nach ihrer Wägung in das Vacuum eines Quecksilberbarometers. Dieses letztere ist von einem weiten Glascylinder umhüllt, durch welchen man den Dampf einer genügend hoch siedenden Flüssigkeit (Wasser 100° , Anilin 184° etc.) hindurchströmen lässt (Vgl. Figur Seite 29). In Folge hiervon geht die in der Barometerleere befindliche Substanz in den Gaszustand über, und das Volum, welches sie nunmehr bei der Siedetemperatur der benutzten Heizflüssigkeit einnimmt, lässt sich durch directe Ablesung ermitteln. Ein Vortheil für weniger beständige Körper beruht darauf, dass man unter vermindertem Druck arbeitet; man hat zu dessen genauer Bestimmung bei der Berechnung die in der Barometer-röhre über das Niveau der Quecksilberwanne hinausragende Quecksilbersäule vom jedesmaligen Barometerstand abzuziehen. Ein weiterer Vortheil ist, dass man nur sehr kleine Substanzmengen zu verwenden

braucht. — An diese Methode schliessen sich die sogenannten Verdrängungsverfahren an, bei denen man mit Hilfe verschiedener von V. Meyer angegebener Apparate das Volum des Quecksilbers oder einer leicht schmelzbaren Legirung (Wood's Metall), oder auch das Luft-, Wasserstoff- oder Stickstoffvolum bestimmt, welches der von einer wie oben abgewogenen Substanzmenge gebildete Dampf aus dem Verdampfungsgefäss verdrängt. Daraus ergibt sich unmittelbar dasjenige Volum, welches die Substanz im Dampfzustande einnimmt. Für die Feststellung des Moleculargewichts liefert dieses letztere, in seiner Ausführung einfache und elegante Verfahren in den verschiedensten Fällen fast stets so befriedigende Zahlen, dass man es sehr oft, besonders auch für organische Substanzen, den anderen schärferen aber mühsameren Bestimmungsarten vorzieht.

Die Gas- oder Dampfdichten sind gleich dem $\frac{\text{Gewicht der Substanz}}{\text{Volum ihres Dampfes}}$ und werden gewöhnlich auf Luft = 1 berechnet. Da die Luft 14·388mal schwerer als Wasserstoff ist, der letztere aber aus Moleculen $\text{H}_2 = 2\cdot016$ besteht, so findet man das Moleculargewicht einer jeden chemischen Verbindung im Gaszustande bezogen auf die neuerdings bevorzugte Grundlage der Atomgewichte, also auf Sauerstoffgas $\text{O}_2 = 32\cdot000$, oder wenn man will, bezogen auf Normalgas von der Dichte 1·000, wenn man ihre auf Luft bezogene Dichte mit 29 (nämlich $14\cdot388 \times 2\cdot016$) multiplicirt. Man bekommt derart beispielsweise die nachstehenden Moleculargewichte:

Verbindung	Gef. Dichte (d), Luft = 1	Gef. Mol. Gew. $d \times 29$	Mol.-Gew. berechnet aus den Atomgewichten O = 16
Wasserdampf H_2O	0·623	18·06	18·02
Ammoniak NH_3	0·590	17·11	17·06
Stickoxyd NO	1·039	30·13	30·04
Stickoxydul N_2O	1·520	44·08	44·08

Neuere wichtige Methoden der Moleculargewichtsbestimmung beruhen auf der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung von Lösungen (s. weiter unten).

Atomgewichtsbestimmung.

Zur Bestimmung des Atomgewichts mit Hilfe der Gas- und Dampfdichten sucht man die quantitative Zusammensetzung und das Moleculargewicht möglichst vieler Verbindungen desjenigen Elements zu kennen, um welches es sich gerade handelt. Man verfährt hierbei nach folgenden Grundsätzen: um z. B. das Atomgewicht des Sauerstoffs, in Bezug auf $\text{H} = 1$, festzustellen, geht man von der quantitativen Zusammensetzung des Wassers aus.

Das Wasser enthält: 11·19 Procent H, 88·81 Procent O.

Also auf: 1 Gewichtstheil H, 7·94 Gewichtstheile O.

Wäre nun, was man aus der Gewichtsanalyse nicht erschen kann, die Formel des Wassers HO , d. h. enthielte dasselbe auf 1 Wasserstoffatom auch 1 Sauerstoffatom, dann hätte man in runder Zahl das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8. Ist das Wasser jedoch H_2O , und befindet sich in seinem Molecül auf 2 Wasserstoffatome nur 1 Sauerstoffatom, dann hat dieses letztere das Atomgewicht = 16. Umgekehrt könnte man von vorneherein auf 1 Wasserstoffatom aber auch 2 Sauerstoffatome annehmen, so dass $\text{O} = 4$ würde. Die quantitative Analyse des Wassers genügt mithin nicht, um das Atomgewicht des Sauerstoffs festzustellen. — Man nimmt daher die Dampfdichtebestimmung des Wassers zu Hilfe; durch deren Ausführung erfährt man, dass der Wasserdampf 9mal soviel wiegt, wie ein gleich grosses Wasserstoffvolum. Setzt man das Moleculargewicht des Wasserstoffs, $\text{H}_2 = 2$, so ergibt sich also dasjenige des Wassers zu 18. Aus der procentischen Zusammensetzung weiss man dann sofort, dass ein Wassermolecül jedenfalls 2 Wasserstoffatome enthält, und eine Sauerstoffmenge, die 16mal mehr wiegt als 1 Atom H. — Wenn man nun die quantitative Zusammensetzung und das Moleculargewicht aller übrigen Sauerstoffverbindungen in gleicher Weise berücksichtigt, so findet man, dass keine dieser Substanzen weniger als 16 Gewichtstheile Sauerstoff ($\text{H} = 1$) enthält, und daraus ergibt sich mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 oder nach obigen Zahlen genauer = 15.88. Diese Zahl ersetzt für absehbare Zeit die bisher in den Lehrbüchern und Compendien benutzte Zahl 15.96 ($\text{H} = 1.000$), welche aus nicht ganz fehlerfreien Untersuchungen von Dumas abgeleitet worden war. Allein diese Zahl 15.88 leitet sich aus, in Bezug auf grösstmögliche Genauigkeit äusserst schwierigen Untersuchungen ab (S. 31) und eine Aenderung derselben in der zweiten Decimale, die zudem schon jetzt bald um etwa eine Einheit grösser, bald um eine solche kleiner aufgefasst wird, ist nicht ausgeschlossen. Da nun die Mehrzahl der grösseren Atomgewichte durch jede solche Aenderung starken Schwankungen im Zahlenwerthe unterworfen werden würden, empfiehlt es sich, einem von mehreren Seiten gemachten Vorschlage gemäss, bis auf Weiteres den Sauerstoff = 16.00 zu setzen, und auf diese Zahl als Basis, wie man das auch früher schon that, die übrigen Atomgewichte, die zudem grossentheils gerade mit Hilfe von Sauerstoffverbindungen ermittelt wurden, zu beziehen. Der Wasserstoff erhält dann das Atomgewicht 1.008, und kleine Aenderungen desselben lassen die ganze übrige Reihe der Atomgewichte unberührt.

Es ist namentlich für diejenigen Elemente, bei denen flüchtige Verbindungen nur in geringer Zahl, oder gar nicht für Dampfdichtebestimmungen zu Gebote stehen, von wesentlicher Bedeutung geworden, dass Dulong und Petit 1818 eine für die Atomgewichtsbestimmung werthvolle Gesetzmässigkeit entdeckten. Dieselben fanden, dass „die spezifische Wärme der chemischen Elemente im festen Zustande umgekehrt proportional deren Atomgewicht ist“ oder auch: „direct proportional der in der Gewichtseinheit enthaltenen Anzahl von Atomen.“ Die genannten Forscher wiesen die Allgemeingiltigkeit dieses Satzes für 13 feste Grundstoffe nach; der

Umstand jedoch, dass das Gesetz für viele nichtmetallische Elemente, wie Kohlenstoff, Silicium, Bor, nur innerhalb eines gewissen, hoch liegenden Temperaturintervalls scharf hervortritt, sowie einiges andere, liessen der Entdeckung erst mehrere Jahrzehnte später die allgemeine Anerkennung zu Theil werden. Man hat z. B.:

Element	Spec. Wärme c (Wasser = 1)	Atomgewicht A	Product A × C
Lithium	0.941	7.03	6.6
Natrium	0.293	23.05	6.7
Kalium	0.166	39.10	6.5
Brom (fest) . .	0.0843	79.96	6.7
Jod	0.0541	126.86	6.8
Blei	0.0315	206.9	6.5

Manche anderen Elemente zeigen etwas grössere Abweichungen, doch darf man als mittleren Werth der Constante A. c die Zahl 6.4 annehmen. Man kann demnach unter der Voraussetzung, dass die Atome aller chemischen Elemente genau dieselbe Capacität für die Wärme haben, ein unbekanntes Atomgewicht leicht dadurch finden, dass man die spezifische Wärme c des betreffenden Elements experimentell bestimmt, und mit dem gefundenen Resultat in die Constante 6.4 hineindividirt. Bei den angedeuteten Abweichungen und anderen Fehlerquellen wird das Atomgewicht so in der Praxis freilich oft nur annähernd genau gefunden; man hat dann aber nur zwischen den von einander weit abliegenden scharfen Zahlen, wie sie vermittelt der quantitativen Analyse für das Verbindungsgewicht oder Multipeln desselben beim gerade vorliegenden Elemente gefunden werden, eine Auswahl zu treffen, um mit grosser Sicherheit das völlig genaue Atomgewicht zu erhalten.

Auch mit Hilfe des von Mitscherlich 1819 entdeckten Isomorphismus kann man aus den vermittelt der Analyse als möglich erkannten Multiplen die richtige Atomgewichtszahl in manchen Fällen entnehmen. Im Hinblick z. B. auf die Thatsache, dass entsprechend zusammengesetzte Arseniate und Phosphate isomorph sind, d. h. gleiche Krystallform besitzen, nimmt man an, dass die ersteren ebensoviel Arsenatome enthalten, als in letzteren Phosphoratome enthalten sind; Phosphor und Arsen sind aber in den betreffenden Salzen, wenn man dieselben vergleicht, im Verhältniss 1 : 2.42 enthalten, und dieses ist also auch das Verhältniss, in welchem die Atomgewichte der beiden Elemente stehen. Weiss man anderweitig schon, dass das Atomgewicht des Phosphors = 31 ist, so wird dasjenige des Arsens = 75.

Das allgemeinste Ergebniss der Atomgewichtsbestimmungen, zugleich aber auch das sicherste Kriterium für dieselben, ist in neuerer Zeit das periodische System der chemischen Elemente geworden (s. u.).

4. Kohlenstoff.

C = 12·00.

Der reine Kohlenstoff (Carboneum) tritt in der Natur als **Diamant** und als **Graphit** krystallisirt auf; sein Dioxyd, das Kohlensäureanhydrid, findet sich frei in der Atmosphäre und den Gewässern, sowie in Verbindung mit Kalk, Magnesia und anderen Basen als Kalkstein, Dolomit, Magnesit, Strontianit, Witherit; sodann bildet er einen wesentlichen Bestandtheil sämtlicher organischer Verbindungen, die beim Glühen unter Luftabschluss einen Theil ihres Kohlenstoffs in Form von amorphem Kohlenstoff zurücklassen; in ähnlicher Weise sind auch Anthracit, Steinkohlen, Braunkohlen und Torf entstanden, welche jedoch noch nicht ganz von dem ursprünglichen Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffgehalt frei sind.

Letzterer, die organische Kohle, war wegen ihrer vollkommenen Unlöslichkeit schon seit alter Zeit bekannt. Den Graphit verwechselte man mit dem äusserlich ähnlichen Molybdänglanz, bis Scheele 1779 wahrnahm, dass er bei dem Verbrennen mit Salpeter sich in Kohlendioxyd verwandle. Die Brennbarkeit des Diamants folgte schon **Newton** aus dessen sehr grossem Lichtbrechungsvermögen: in Florenz 1694 angestellte Versuche zeigten dann, dass er im Focus eines starken Brennglases völlig verschwinde, und nachdem man gesehen, wie dieses nur an der Luft, bisweilen unter Auftreten einer Flamme, nicht aber beim noch so starken Glühen in einer luftdicht schliessenden Hülle von Porzellanmasse der Fall war, wiesen 1773 fünf französische Chemiker als Verbrennungsproduct des Diamanten das Kohlendioxyd nach. Versuche von **Tenanant** 1796, **Mackenzie** 1800, **Allen** und **Pepys** 1807, ergaben, dass gleiche Gewichte von Holzkohle, Graphit und Diamant bei der Verbrennung gleich viel Kohlendioxyd liefern, und somit diese drei Körper als verschiedene allotropische Modificationen des Elements Kohlenstoff zu betrachten sind. Bei der äusserst hohen Temperatur des elektrischen Ofens gehen alle Modificationen des Kohlenstoffs aus dem festen Aggregatzustand ohne vorherige Schmelzung in den gasförmigen über, und nehmen bei der Abkühlung unter gewöhnlichem Druck stets die Form des Graphits an.

Der **Diamant** wurde zuerst von Ostindien (Ostseite des Plateaus von Deccan) nach Europa gebracht; hervorragend sind ferner die seit 1727 ausgebeuteten Diamantfelder von Minas-Geraes in Brasilien, sowie neuerdings diejenigen der transvaalischen Republik im südöstlichen Afrika. Der Diamant findet sich in einem quarzhaltigen Talkschiefer, dem Itacolumit, aber noch häufiger in der Nähe desselben, losgelöst und in aufgeschwemmtem Terrain.

Der Diamant entstammt zusammen mit eruptiven Gesteine (Magnesiasilicaten: Olivin, Serpentin) dem feurigflüssigen Erdinnern; seine Bildung erfolgt wahrscheinlich im Schmelzflusse, unter hohem Druck und bei rascher Abkühlung. Kohlenstoff, der in geschmolzenem Eisen gelöst ist, krystallisirt bei langsamer Abkühlung vorwiegend als Graphit, bei rascher angeblich als Diamant. Kleine Diamanten sollen so gewonnen werden, dass man mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen von ca. 3000° plötzlich stark abkühlt (**Moissan**).

Der Diamant krystallisirt regulär (Fig. 34 und 35) in oktaëdrischen Formen: Hexakisoktaëdern, Hexakistetraëdern und Combinationen mit gekrümmten Flächen, von vollkommener oktaëdrischer Spaltbarkeit; ge-

wöhnlich ist er farblos und nur selten durch Beimengungen gefärbt. Das spezifische Gewicht schwankt von 3·5 bis 3·6. Diamant leitet Elektrizität und Wärme sehr wenig. Die Diamanten, obwohl spröde und im Stahlmörser zerstoßbar, übertreffen durch ihre Härte alle übrigen Körper, und sind auch durch ihren Glanz und ihr Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet. In einer Wasserstoffatmosphäre verträgt der Diamant Weissglut. Erhitzt man den Diamant zwischen den Kohlenpolen einer sehr starken elektrischen Batterie, so geht er in eine graphitähnliche Masse über. Seine Verbrennung lässt sich leicht in einem mit Sauerstoff gefüllten Cylinder zeigen, an dessen Boden sich etwas Kalkwasser befindet; man wickelt den Diamant in eine Spirale von dünnem Platindraht, und erhitzt letz-

Fig. 34.

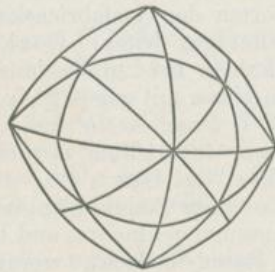
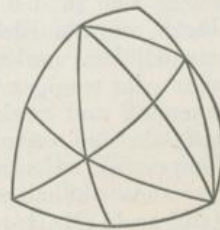


Fig. 35.



teren, durch Einschaltung in die Kupferdrahtleitung eines galvanischen Stroms auf 7—800°, worauf der Diamant sich entzündet; das Kalkwasser wird von dem entstehenden Kohlendioxyd getrübt. Man kann auch einen stecknadelkopfgrossen Diamantsplitter mit Gyps auf einen thönernen Pfeifenstiel befestigen, durch eine Stichflamme zum lebhaften Glühen erhitzen und sofort in einen untergestellten Cylinder oder Kolben mit Sauerstoffgas eintauchen; der Diamant verbrennt mit hellem Licht. Als Modificationen des Diamants sind zu betrachten der schwarze mikrokristallinische Carbonado, sp. Gew. 3·0—3·25; ferner der durch grösste Härte ausgezeichnete Diamantbord, der aus matten, durchscheinenden, nicht oder kaum gefärbten Sphäroiden besteht.

Der Graphit findet sich in den ältesten Urgesteinen (Gneis, Granit, krystallinische Schiefer) auf Gängen und in Lagern, von welchen das bei Sonora in Californien besonders mächtig ist; er bildet sich beim Auflösen von amorphem Kohlenstoff in schmelzendem Eisen, woraus er sich beim langsamen Erkalten abscheidet, zuweilen in hexagonalen (oder monoclinen) Tafelchen. Der in verschiedenen Varietäten existirende Graphit erscheint gewöhnlich als grauschwarze, undurchsichtige, sehr weiche, blättrige Masse, die stark abfärbt. Sein spezifisches Gewicht schwankt von 2 bis 2·5. Er ist ein guter Leiter der Elektrizität, besonders in Form stark gepresster Platten. Bei Luftabschluss verändert er sich selbst bei den höchsten Temperaturen nicht, worauf seine Anwendung zu Schmelztiiegeln (innig gemengt mit feuerfestem Thon) beruht. Im Sauerstoff verbrennt er noch schwieriger als der Diamant. Eine Mischung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali, welche den Diamant nicht angreift, verwandelt jedoch alle Graphite in gelbe „Graphitsäure“; Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat führt ihn in Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6$ über. Eine Modification des Graphits, die man im elektrischen Ofen erhält, ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel und bläht

sich nicht auf, während die aus geschmolzenen Metallen erhaltenen Varietäten letztere Eigenschaft zeigen. Graphit dient zur Herstellung von Bleistiften, Elektroden für Bogenlampen etc.

Die amorphe Kohle bildet sich namentlich beim Erhitzen organischer Körper unter Luftabschluss. Beim Verbrennen wasserstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen (z. B. von Acetylen) wird der Wasserstoff zuerst oxydirt (zu Wasser), der Kohlenstoff scheidet sich in der Flamme in sehr feinvertheiltem Zustande glühend aus und setzt sich auf kalten Körpern als Russ ab; man gewinnt solchen besonders aus harzreichem Tannenholz oder Kiefernholz (Kienruss); erst nach dem Ausglühen bei Luftabschluss und zuletzt in einem Chlorstrom kann man jedoch den Russ als völlig reinen Kohlenstoff betrachten. Eine gleichfalls annähernd reine Form des amorphen Kohlenstoffs ist die Gaskohle, spec. Gew. 1·9, welche sich in den Retorten der Gasfabrication in harten grauen Massen absetzt, die die Elektrizität gut leiten. Coaks oder Coke bilden sich beim Glühen von Steinkohlen bei Luftabschluss, als zusammengesinterte mehr oder weniger harte Masse mit gegen 91·5 Proc. Kohlenstoff, 2 Proc. Sauerstoff und Stickstoff, 6 Proc. Asche und 0·3 bis 0·5 Proc. Wasserstoff; sie sind zwar schwer entzündlich, bewirken jedoch eine sehr hohe Temperatur. Holzkohle, sp. Gew. 1·6, wird im Grossen aus Holz gewonnen, ähnlich wie Coke aus Steinkohlen, indem man Holz zu grossen Halbkugeln (Meilern) zusammenschichtet und bis auf wenige Oeffnungen mit feuchter Erde oder Rasen bedeckt, worauf man anzündet, so dass das Holz fast ganz verkohlt. Die Holzkohle enthält meistens etwa 85 Proc. Kohlenstoff, besitzt einen schwarzen glänzenden Bruch und klingt beim Anschlagen harter Gegenstände. Aeusserst porös, hat die Holzkohle in ihrem mit Luft gefüllten Zustande nur ein geringes specifisches Gewicht. Sie condensirt an ihrer Oberfläche, besonders wenn frisch geglüht und unter Quecksilber abgekühlt, Gase und Dämpfe aller Art, oft das 50- bis 100-fache ihres Volums und bewirkt so manche chemischen Reactionen im Dunkeln, welche sich sonst nur im Sonnenlicht vollziehen. Durch Verkohlung von Knochen in eisernen Cylindern oder Retorten erhält man die Knochenkohle (70–78 Proc. Calciumphosphat, 8–12 Proc. Kohle, 8–18 Proc. CO_2 , bis 2 Proc. Gyps), deren starkes Absorptionsvermögen für Farbstoffe häufige Verwendung findet; bisweilen muss man ihr die Beimengungen durch Salzsäure entziehen, oder man verwendet die reinere Blutkohle.

Von den fossilen Kohlenarten, die als Verkohlungsproducte einer ehemaligen Flora und Fauna unter Abschluss von Luft und Wasser entstanden sind, enthält der Anthracit 90–96 Proc. Kohlenstoff, die Steinkohle bis zu 90 Proc., die Braunkohle bis 70 Proc.; der Rest besteht aus Wasserstoff (bis zu 6. Proc.) und Sauerstoff, daneben wenig Stickstoff; für die Industrie wie das tägliche Leben sind diese Brennmaterialien von höchster Bedeutung, vom rein chemischen Standpunkte jedoch weiss man bis jetzt über sie nur äusserst wenig.

Kohlenoxyd, CO .

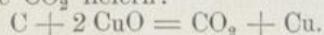
In Folge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff ist der Kohlenstoff in der Wärme eines der energischsten Reductionsmittel, welches zahl-

reichen Metalloxyden, selbst dem Natron und Kali, den Sauerstoff zu entziehen gestattet. Der Kohlenstoff verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Kohlenoxyd CO und Kohlendioxyd (Kohlensäure) CO₂.

Das Kohlenoxyd CO wurde längere Zeit mit dem Wasserstoff verwechselt, und man war weit davon entfernt, neben der „Kohlensäure“ noch die Existenz einer brennbaren niedrigeren Oxydationsstufe des Kohlenstoffs zu vermuthen, bis dieselbe 1800 von Cruikshank tatsächlich in einem schon länger bekannten, aber bis dahin unrichtig interpretirten Gase nachgewiesen wurde.

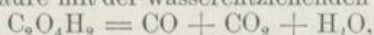
Kohlenoxydgas CO entsteht bei Verbrennung von Kohle oder Kohlenstoffverbindungen in Gegenwart von wenig Sauerstoff, während eine genügende Sauerstoffmenge durch weitere Oxydation des zuerst gebildeten CO als Endproduct CO₂ liefert; oder auch bei Reduction von CO₂ durch glühende Kohlen.

Kohlenoxyd wurde zuerst 1776 beobachtet beim Glühen von Zinkoxyd mit Kohle: $C + ZnO = CO + Zn$, während andere leicht Sauerstoff abgebende Oxyde CO₂ liefern:



Sehr häufig entwickeln sich unter solchen Bedingungen ein Gemisch der beiden Gase, und weil CO₂ bei 1300° theilweise in CO und O zerfällt, entsteht das Kohlenoxyd namentlich bei sehr hohen Temperaturen.

Im Laboratorium bereitet man das Kohlenoxyd gewöhnlich durch Zerlegung der Oxalsäure mit der wasserentziehenden conc. Schwefelsäure:



indem man in einem geräumigen Kolben krystallisirte Oxalsäure mit dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäure erwärmt und dem entweichenden Gasgemisch das Kohlendioxyd durch concentrirte Kalilauge, die sich in Waschflaschen befindet, entzieht. Bequem ist auch die Gewinnung des reinen Gases aus Ameisensäure oder deren Salzen; ferner aus Ferrocyanalium mit dem 9-fachen Gewichte Schwefelsäure, besonders für grössere Mengen, z. B. Füllen eines Gasometers.

Das **Kohlenoxyd** ist ein farb- und geruchloses Gas vom spec. Gewicht 0·9674, welches bei seiner kritischen Temperatur — 139·5 durch einen Druck von 35·5 Atmosphären verflüssigt wird, unter gewöhnlichem Druck bei — 190° siedet und beim Abkühlen auf — 207° (durch theilweises Verdunstenlassen im luftverdünnten Raume) zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Wie alle schwer verdichtbaren Gase löst sich das Kohlenoxyd nur wenig in Wasser auf, bei 0° lösen sich in 1 Vol. Wasser 0·03287 Vol. CO. In einer ammoniakalischen oder salzsauren Lösung von Kupferchlorür ist es dagegen leicht löslich (Hilfsmittel zur quantitativen Bestimmung) und wird aus diesen Lösungen durch Erwärmen wieder ausgetrieben. Angezündet verbrennt es mit eigenthümlicher, schön blauer Flamme, wie man sie bei Kohlenfeuern häufig beobachtet. Mit Sauerstoff gemischt ist es im feuchten Zustande sehr explosiv. Indem es sich beim Einathmen mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet, wirkt es höchst toxisch, verursacht je nach seiner Menge Schwindel, Kopfschmerzen, Ohnmacht und Tod (beim Schliessen der Ofenklappen entstehender „Kohlendunst“ ist reich an CO); das Kohlen-

oxydhämoglobin lässt sich durch ein charakteristisches Absorptionsspectrum in Vergiftungsfällen nachweisen. Interessant ist die Fähigkeit mancher Metalle, insbesondere des Nickels und Eisens, des Goldes und Silbers, in fein zertheiltem Zustande Kohlenoxyd zu absorbiren. Seinen Sauerstoff gibt das Kohlenoxyd nur sehr schwierig, z. B. an Kalium ab und unterhält daher die Verbrennungen nicht.

Das Kohlenoxyd entsteht beim Ueberleiten von Kohlendioxyd über glühende Kohlen ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$), oder auch durch Verbrennung der letzteren bei einem für die vollständige Oxydation zu CO_2 nicht ausreichenden Luftzutritt. Der Stickstoff der Luft ist dann mit ca. 70 Proc. dem gebildeten Kohlenoxyd (ca. 30 Proc.) beigemengt, allein trotzdem findet ein solches Gasgemisch, indem man es mit einer neuen Luftmenge verbrennt, als sogenanntes „Generatorgas“ in der Industrie vielfach mit Vortheil Anwendung.

Glühende Kohlen werden auch durch Wasserdampf bei 1000 bis 1200° glatt in Kohlenoxyd neben Wasserstoff übergeführt (bei niedriger Temperatur entsteht Kohlendioxyd). Dieser seit einem Jahrhundert bekannte Process: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$, liefert ein Gemisch von brennbaren Gasen, das seit Mitte der Siebziger Jahre unter dem Namen „Wassergas“ wegen der ausserordentlich hohen Verbrennungstemperatur (seine Flamme nimmt einen relativ kleinen Raum ein) zum Schmelzen von Stahl, Gold, Silber etc. benutzt wird. Die Fabrication und auch die Reinheit des Wassergases leiden nur unter dem Umstande, dass die Kohlen für die Zersetzung des Wasserdampfs zuerst auf obige hohe Temperatur gebracht werden müssen (was man häufig durch Einschaltung des Generatorgasprocesses bewerkstelligt, indem man abwechselnd Luft und dann erst Wasserdampf über die Kohlen bläst).

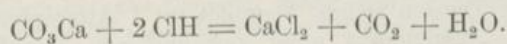
Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2 .

Es war der brabantische Edelmann van Helmont (1577—1644), welcher die Bezeichnung „Gase“ einführte, und dem man die grundlegenden Kenntnisse über derartige Substanzen verdankt. Unter Gasen verstand derselbe alle luftartigen Körper, welche mit der atmosphärischen Luft nicht übereinstimmen. Als „gas sylvestre“ oder „gas carbonum“ bezeichnete er das Kohlendioxyd, das sich nach ihm bei der Gährung von Wein und Bier, bei dem Verbrennen von Kohlen oder der Zersetzung von Kalkstein mit Essig bildet, das in Mineralwässern enthalten ist und sich in der Hundsgrotte findet. Von den Eigenschaften dieses Gases wusste er freilich nur, dass es Thiere erstickt und eine brennende Lampe auslöscht. Später nahm man dann wahr, dass das in Mineralwässern gelöste Gas blaue Pflanzenfarben röthet, ganz wie eine schwache Säure dieses thut und dass es in den Stahlwässern das Eisen in Lösung hält, welches Metall beim Entweichen jener flüchtigen Säure in Form einer rothbraunen Verbindung niederfällt. — Alle diese Beobachtungen verhinderten jedoch häufige Verwechslungen des Kohlendioxyds mit atmosphärischer Luft und mit anderen Gasen nicht, bis Black 1757 die völlige Verschiedenheit des Kohlendioxyds von der Luft feststellte, indem er zeigte, dass es in den milden Alkalien enthalten ist und daraus durch Säuren unter Aufbrausen entbunden wird, dass es

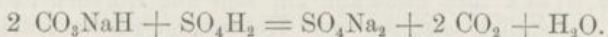
ebenso bei der Gährung, dem Verbrennen von Kohlen und der Athmung sich bildet. Als hauptsächliches Kennzeichen dieser eigenthümlichen Luftart gab Black ihre Fähigkeit an, sich mit Alkalien und Kalk zu verbinden, namentlich letzteren aus Kalkwasser niederschlagen (wodurch er auch die Bildung des Kohlendioxyds beim Athmen nachwies). Von dieser Fähigkeit, sich binden zu lassen, nannte er die Luftart „fixe Luft“; er betonte auch noch, dass sie die Alkalien bis zu einem gewissen Grade neutralisirt und sonach als schwache Säure erscheint. In der Luft wurde das Kohlendioxyd von Bergman nachgewiesen. Lavoisier stellte als Bestandtheile der „fixen Luft“, die bei der Verbrennung des Kohlenstoffs entsteht, den Kohlenstoff und Sauerstoff fest; wie andere säurebildenden Oxyde wurde sie nach ihren chemischen Eigenschaften Kohlensäure genannt, welcher Name ihr in Folge ihrer geringen Neigung zur Hydratbildung auch jetzt noch oft gegeben wird, obwohl die Bezeichnungen Kohlensäureanhydrid oder Kohlendioxyd sachgemässer sind. Faraday condensirte den Körper 1823 zu einer Flüssigkeit und im festen Zustande erhielt ihn Thilorier 1835.

In der atmosphärischen Luft (s. d.) sind etwa 0.04 Volumprocente Kohlendioxyd enthalten; wo Verbrennung und Athmung, Gährung und Fäulniss stattfinden, sammelt es sich in Folge seines hohen specifischen Gewichts häufig in so bedeutender Menge an, dass es auch auf grössere Organismen erstickend wirken kann. Mitunter, besonders in den vulcanischen Gegenden, z. B. des Vesuvs (Hundsgrotte) oder des Laacher Sees (im Rheinthal) entströmt es in beträchtlichen Mengen dem Erdinnern; und im Zusammenhang hiermit steht die Sättigung mancher Quellwasser (Säuerlinge, Stahlwasser), sowie ein kleiner Gehalt an Kohlendioxyd, wie ihn fast alle Quellen, Flüsse und das Meerwasser aufweisen, und der häufig die Lösung von Kalk (als nur in Lösung existirendem, leicht zersetzlichem „doppeltkohlensaurem Kalk“) zur Folge hat. In Form von Einschlüssen findet sich das Kohlendioxyd in einzelnen Mineralien, z. B. im Quarz. Ueberaus allgemein und reichlich ist aber das Auftreten des Körpers in gebundener Form in den kohlensauren Salzen oder Carbonaten; namentlich als Calciumcarbonat, CO_3Ca (krystallisirt als Kalkspath oder Arragonit, ferner in mächtigen Lagern als Kalkstein oder Marmor); Magnesiumcarbonat, CO_3Mg (Magnesit); eine Doppelverbindung, $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{CO}_3\text{Mg}$, häufig auch schwankend zusammengemischt, ist der Dolomit; Strontiumcarbonat, CO_3Sr (Strontianit); Baryumcarbonat, CO_3Ba (Witherit) — rhomboëdrisch (Kalkspath, Dolomit, Magnesit) oder rhombisch (Arragonit, Witherit, Strontianit) krystallisirenden und häufig gebirgsbildenden Mineralien.

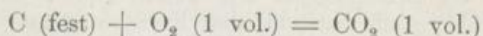
Im Grossen verschafft man sich das Kohlendioxyd durch Verbrennen von Kohlen, Ueberleiten von Luft über glühende Coaks, oder durch Brennen von Kalkstein ($\text{CO}_3\text{Ca} = \text{CO}_2 + \text{CaO}$); in kleineren Mengen durch Uebergiessen von Carbonaten (Marmor, Kreide) mit Salzsäure, wobei man einen constanten Gasentwicklungsapparat benutzen kann:



Sehr reines Kohlendioxyd erhält man, wenn man verdünnte Schwefelsäure zu gewöhnlichem oder doppelt kohlensaurem Natron zufließen lässt:



Um die Zusammensetzung des Kohlendioxyds durch einen synthetischen Versuch darzustellen, kann man sich einer ganz ähnlichen Vorrichtung bedienen, wie für andere Gase, indem man ein Stück Holzkohle in einem über Quecksilber abgesperrten Sauerstoffvolum verbrennt; das Gasvolum erweist sich nach dem Erkalten als unverändert:



Das **Kohlendioxyd** ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geschmack und stechendem Geruch. Lakmus färbt es nur bei Gegenwart von Wasser violett bis zwiebelroth. Die Verbrennung und Athmung unterhält es nicht, so dass z. B. eine brennende Kerze in ihm erlischt und Thiere rasch ersticken; es wirkt jedoch nicht giftig, sondern nur erstickend, durch Entziehung des für die Athmung erforderlichen Sauerstoffs. Eine durch Athmung mit Kohlendioxyd beladene Luft enthält indessen nicht nur dieses, sondern auch andere, schädlichere Auswurfstoffe, deren Vorhandensein somit durch CO_2 angezeigt wird.

Die Dichte des Kohlendioxydgases ist = 1.524 bei 0° und 760 mm, also beträchtlich grösser wie diejenige der Luft. In Folge dessen kann man es durch Verdrängung der letzteren in cylindrischen Gefässen auffangen, indem man es bis auf deren Boden leitet. Die verhältnissmässig grosse Schwere des nicht sichtbaren Gases lässt sich so demonstrieren, dass man auf die eine Schaafe einer guten Tarirwage ein litergrosses Becherglas stellt und die Wage in's Gleichgewicht bringt; giesst man nun aus einem damit erfüllten Cylinder Kohlendioxyd in das Becherglas, ohne dieses oder die Wage irgendwie zu berühren, so sinkt die betreffende Wagschaafe sofort herab. — Setzt man in ein sehr geräumiges Becherglas einen treppenförmig gebogenen Glasstab, der auf seinen Stufen 4 oder 5 brennende Kerzen trägt, und leitet nun mit einem Rohr Kohlendioxyd in raschem Strome auf den Boden des Gefässes, so verlöschen die Kerzen nach und nach, und zwar wegen der grossen Schwere des Gases in der Reihenfolge von unten nach oben. — Man kann das Gas auch aus einem Cylinder in einen zweiten überfüllen, und zeigen, dass eine in diesem brennende Kerze erlischt.

Bei Temperaturen, welche $+30.9^\circ \text{C.}$, den „kritischen Punkt“ für das Kohlendioxyd, nicht überschreiten, lässt sich das Gas durch genügend starken Druck zu einer Flüssigkeit condensiren, die bei -65° zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Bei -65° liegt auch der Schmelzpunkt des festen Kohlendioxyds, allein bei dieser Temperatur hat dasselbe schon eine Tension von ca. 3.5 Atmosphären; es vermag also schon unterhalb seiner Schmelztemperatur den gewöhnlichen Luftdruck (1 Atmosphäre) zu überwinden, indem es rasch verdunstet und in den gasförmigen Zustand übergeht ohne vorher zu schmelzen. Dabei kühlt es sich bis auf -80° ab, bei welcher Temperatur die Tension seines Dampfes = 1 Atmosphäre ist, so dass also hier sein „Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck“ liegt. Die

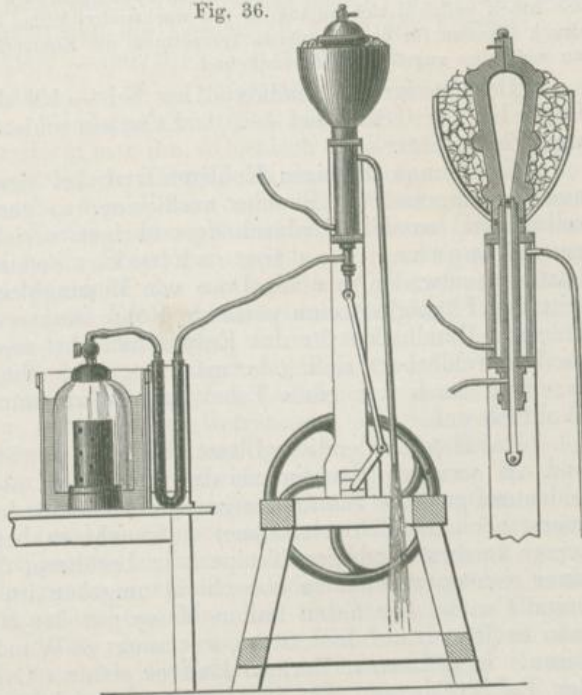
Spannkraft (Tension) des Kohlendioxyds, welche bei den verschiedenen Temperaturen zugleich den für die Condensation erforderlichen Druck angibt, findet sich in nachstehender Tabelle:

Temperatur	Spannkraft von CO ₂	Temperatur	Spannkraft von CO ₂
+ 30·9°	73·6 Atmosphären	— 60°	3·90 Atmosph. (R. Pictet)
+ 20°	56 "	— 70°	2·08 "
+ 10°	45 "	— 80°	1·00 "
+ 0°	38·5 "	— 90°	407·7 Millimeter
— 1·1°	37·2 " (Faraday)	— 100°	198·3 "
— 17·8°	22·8 "	— 120°	32·5 "
— 40·0°	11·1 "	— 140°	2·7 "

Faraday verdichtete 1823 das Kohlendioxyd, indem er in den einen zugeschmolzenen Schenkel einer sehr starkwandigen, knieförmigen

Glasröhre etwas Schwefelsäure goss, auf ein darüber geschobenes Platinblech festes Ammoniumcarbonat legte und hierauf den anderen Schenkel gleichfalls zuschmolz. Brachte man nun durch Neigen Säure und Salz langsam zur Berührung und Einwirkung, dann entwickelte sich Kohlendioxyd und verflüssigte sich in dem leeren Schenkel des Verdichtungsrohrs, besonders wenn man denselben abkühlte. Beim Öffnen eines solchen Glasrohrs wird dasselbe jedoch meistens zerschmettert.

Fig. 36.



Größere Mengen von flüssigem Kohlendioxyd lassen sich mit Hilfe des von Natterer in Wien construirten Apparats darstellen. Derselbe (Fig. 36) besteht im Wesentlichen aus einem Einpumprohr, welches demjenigen zum Laden einer Windbüchse entspricht und mit einem kurzen Ansatzrohr für den Eintritt getrockneten Kohlendioxyds aus einem Gasometer oder einem Entwicklungsapparate versehen ist, sowie einer starken Flasche von Schmiedeeisen oder Gussstahl, welche einen Druck von 150 Atmosphären aushält und oben auf das Einpumprohr aufgeschraubt wird. An der Anschraubstelle hat

diese Flasche ein kleines Ventil, welches sich durch Druck auch innen öffnet und nach aussen schliesst; oben an der Flasche befindet sich ein Aufsatz mit feiner Durchbohrung, welche für gewöhnlich durch eine starke Schraube geschlossen ist, mit Hilfe deren die zuvörderst umgekehrte Flasche für das Ausströmen des flüssigen Kohlendioxyds geöffnet werden kann. Während des Einpumpens von gasförmigem Kohlendioxyd (mit Hilfe einer Kurbel und eines Schwungrades) ist die Flasche von einem auf das Gestell des Apparats aufgeschraubten Kupfergefäss umgeben, welches mit zerstoßenem Eis (oder einer Kältemischung, die freilich vollkommen trockenes CO_2 voraussetzt) gefüllt wird, um die bei der Verflüssigung des Gases freiwerdende grosse Wärmemenge aufzunehmen. Die Entwicklung des Kohlendioxyds geschieht in grossen Apparaten, in welchen sich je 0.5 *kg* Marmorstücke in einem durchlöchernten Kupferblechcylinder unter der eingehängten Glocke so befinden, dass die herumstehende Salzsäure (1:1 Th. Wasser) nur nach Maassgabe des Entweichens des gebildeten Kohlendioxyds zutreten kann; das sich entwickelnde Gas gibt seine Feuchtigkeit in einem Chlorcalciumrohr, alle Salzsäure an Natriumbicarbonat ab. Nachdem man, um später controliren zu können, den schmiedeeisernen Recipienten gewogen und aufgeschraubt hat, vertreibt man die Luft durch einen Gasstrom aus dem Anfangs nur zeitweilig zugeschraubten Apparate, und pumpt hierauf durch meistens etwa 3000 Kolbenstösse etwa 300 Gramm Kohlendioxyd in die oben geschlossene Flasche; die Arbeit vollzieht sich anfänglich mit wachsender Mühe, bis man den Verflüssigungsdruck (Tension für die betreffende Temperatur) des Kohlendioxyds erreicht hat; von da an wird alles zugeführte Gas verdichtet.

Das flüssige Kohlendioxyd hat bei -10° das spec. Gew. 0.9951; 0.947 bei 0° ; 0.8266 bei $+20^\circ$. Es ist ein schlechter Leiter der Wärme und Elektrizität.

Lässt man flüssiges Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur aus der umgekehrten Flasche ausfliessen, so verdunstet ein Theil desselben, und entzieht hiedurch dem übrigen soviel Wärme, dass letzteres zu schneeähnlichen festen Flocken erstarrt. Man sammelt diese letzteren entweder in einer Dose von Messingblech, in die für den Eintritt der Flüssigkeit eine passende Röhre eingesetzt ist und deren beide hölzerne Handhaben für das Entweichen des rasch verdunstenden Antheils durchlöchernt sind, oder man fängt das schneeartige Kohlendioxyd in einem nach Art eines Tabaksbeutels zusammengeschnürten groben Wolltuch auf.

Das feste Kohlendioxyd lässt sich leicht wie Schnee zusammenballen, und ist weniger flüchtig als das flüssige, da es zum Verdunsten eine bedeutend grössere Wärmemenge (nämlich ausser der Verdunstungswärme zuerst noch die Schmelzwärme) aufzunehmen hat. Man kann es trotz seiner äusserst niedrigen Temperatur berühren, da es fortwährend von einer sich entwickelnden Gasschicht umgeben ist, welche den unmittelbaren Contact der festen kalten Masse mit der Hand erschwert; presst man es jedoch auf die letztere, so erzeugt es Wunden, fast wie glühendes Eisen. In hölzernen Formen lässt es sich zu Cylindern vom Aussehen der Tafelkreide und dem specifischen Gewicht 2 pressen, die sich unter langsamer Verdampfung mehrere Stunden an der Luft erhalten. Die Eigenthümlichkeit des festen Kohlendioxyds, unter gewöhnlichem Druck zu verdunsten ohne zu schmelzen, besitzen auch andere Körper, wie Arsen, Campher u. s. w. Die unmittelbare Vergasung solcher fester nicht zunächst schmelzender Substanzen, auf welche bei hinlänglicher Abkühlung wieder directer Uebergang des Dampfes in den festen Zustand folgt, bezeichnet man als „Sublimation“. Manche Körper, die

unter dem Druck der Atmosphäre noch schmelzen, sublimiren im mehr oder weniger vollständigen Vacuum ohne Schmelzung, so z. B. das Eis, welches bei 0° die Tension von 4.6 mm hat, das Jod u. s. f.

Das verdampfende Kohlendioxyd ist ein sehr gutes Hilfsmittel zur Erzeugung tiefer Temperaturen bis -140° (s. d. Spannkraftstabelle). Um es jedoch mit den abzukühlenden Körpern in innigere Berührung zu bringen und besser leitend zu machen, empfiehlt sich für manche Zwecke die Mischung des festen Kohlendioxyds mit Aether. Wirft man z. B. eine solche Mischung in einen glühenden Platintiegel und taucht mit Hilfe eines Drahts einen zweiten Tiegel mit Quecksilber ein, so gefriert das erst bei -40° erstarrende Metall innerhalb weniger Secunden, selbst wenn der aus dem glühenden Tiegel verdampfende Aether mit heller Flamme brennt.

Für industrielle Zwecke — ausser der Kälteerzeugung namentlich für Mineralwasserfabrication, Bierdruckapparate, als Feuerlöschmittel — comprimirt man auch Kohlendioxyd wie es an manchen Orten dem Boden entströmt oder mit Mineralquellen zu Tage tritt; in der Zuckerindustrie verwendet man zum Ausfällen des Kalks das in Kalköfen (neben Kalk) gewonnene Kohlendioxyd, desgleichen zur Zerlegung des Schwefelcalciums („Sodarückstände“) bei der Schwefelregeneration.

In Wasser ist das Kohlendioxyd nur mässig löslich; für verschiedene Temperaturen t berechnet man die Löslichkeit c aus der Formel:

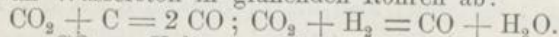
$$c = 1.7967 - 0.07761 t + 0.0016424 t^2.$$

1 Vol. Wasser löst also bei $0^{\circ} = 1.7967$ Volume Kohlendioxyd, bei 15° sein gleiches Volum. Verdoppelt man den äusseren Druck, dann löst sich ein doppeltes, verdreifacht man ihn, so löst sich ein dreifaches Gasquantum auf wie unter gewöhnlichem Druck, das dann aber, unter dem betreffenden Druck gemessen, dem Volum nach bei 15° stets dem Volum des Wassers gleich ist. Entfernt man plötzlich den äusseren Druck von einer unter solchen stärkeren Pressionen gesättigten wässrigen Lösung von Kohlendioxyd, so entweicht das nunmehr im Ueberschuss gelöste Gas unter Aufbrausen. Diese Erscheinung tritt ein bei den Sauerlingen und Stahlwassern, die in grösseren Tiefen, unter dem Druck des darüber stehenden Wassers, mit Kohlensäureanhydrid gesättigt werden und so an die Erdoberfläche und unter gewöhnlichen Luftdruck kommen; ebenso bei künstlich bereiteten erfrischenden Getränken, wie Sodawasser und Champagner. Da indessen bei höheren Drucken die Löslichkeit des Kohlendioxyds in Wasser dem oben umschreibend angedeuteten Henry-Dalton'schen Gesetze, wonach die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit dem Druck (soweit dieser neben der Natur der Substanzen und der Temperatur in Betracht kommt) einfach proportional ist, nicht mehr genau entspricht, sondern immer grösser wird, ist es nicht gerade wahrscheinlich, dass alles Kohlendioxyd in Wasser als solches gelöst ist. Dafür, dass wenigstens ein kleiner Theil des Gases mit Wasser sich zu einem freilich äusserst unbeständigen Hydrat $\text{CO}_2\text{H}_2 + n \text{H}_2\text{O}$ verbinde, spricht namentlich die saure Reaction der Lösung. Ein Hydrat $\text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ scheint sich beim sehr starken gemeinschaftlichen Comprimiren von CO_2 und Wasser zu bilden.

Erst bei ganz hohen Temperaturen, beispielsweise in sehr heissen Flammen, dissociirt sich das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd und Sauerstoff ($\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{O}$); deutliche Spuren der beginnenden Dissociation zeigt es bei 1300° , doch ist dieselbe noch nicht bedeutend genug, um sich durch die Dampfdichte erkennen zu lassen. — In einem über Phos-

phorsäureanhydrid getrockneten Gemisch von Kohlenoxyd (2 Vol.) und Sauerstoff (1 Vol.) ruft der elektrische Funken keine Explosion, sondern nur allmähliche Verbindung bis zu einer gewissen Grenze hervor; dem steht entgegen, dass umgekehrt trockenes Kohlendioxyd durch den Inductionsfunken bis zu der nämlichen Grenze dissociirt wird; gibt man daher in ein Eudiometer $100 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, in ein zweites $150 \text{ cm}^3 2 \text{ CO} + \text{O}_2$, und lässt den Funken unter gleichen Bedingungen durch beide hindurch gehen, so ist nach einigen Stunden in beiden der nämliche Grenzzustand erreicht, was sich durch Gleichheit des Volums in beiden Röhren zeigt. — Entzieht man dem sich durch den Funken dissociirenden Kohlendioxyd fortwährend den freiwerdenden Sauerstoff, z. B. durch Phosphor, so wird es zuletzt vollständig in Kohlenoxyd umgewandelt. Dasselbe erreicht man, wenn man in einem Gefäss mit Kohlendioxyd den elektrischen Flammenbogen zwischen Eisenpolen übergehen lässt: schon nach kurzer Zeit hat man (1 Vol.) reines Kohlenoxyd.

Das CO_2 gibt seinen Sauerstoff zur Hälfte auch an rothglühende Kohle, oder an Wasserstoff in glühenden Röhren ab:



Leitet man CO_2 zu Kalium, welches in einer Kugelröhre in Wasserstoffgas bis zum beginnenden Verdampfen erhitzt worden ist, so erglüht die Kugel plötzlich und überzieht sich an den Wandungen mit schwarzem blättrigen Kohlenstoff: $3 \text{CO}_2 + 2 \text{K}_2 = \text{C} + 2 \text{CO}_3\text{K}_2$.

Der Kohlensäure [CO_3H_2], als Hydrat nicht bekannt, entsprechen wohldefinierte Salze CO_3M_2 , Carbonate, von welchen die der Alkalien und des Thalliums in Wasser löslich, die übrigen nicht oder schwer löslich sind. Charakteristisch sind die Niederschläge von Calcium und Baryumcarbonat, welche sich in kohlensäurehaltigem Wasser zu leicht (durch Kochen, oder Stehen an der Luft) wieder zersetzlichen sauren kohlensauren Salzen lösen. Die Carbonate sowie ihre nicht zu verdünnten Lösungen werden durch alle stärkeren Säuren unter Aufbrausen zersetzt. Bei Gluthitze geben neutrale kohlensaure Alkalien und Baryumcarbonat ihr Kohlendioxyd nicht ab, das Calciumcarbonat (Marmor, Kalkstein) schwierig, alle übrigen Carbonate werden durch Glühen leicht zerlegt.

Ueber die quantitative Bestimmung der CO_2 vgl. „Luft“ und „Organische Chemie.“ Von Gasen nicht sauren Charakters wird das Kohlendioxyd durch Kali- oder Natronlauge, auch durch festes Kalihydrat oder Natronkalk getrennt.

Ueberkohlensaures Kalium, $\text{KCO}_3 \cdot \text{O}_3\text{CK}$, scheidet sich bei der Elektrolyse einer höchst concentrirten Kaliumcarbonatlösung unterhalb -10° an der Anode als hellblaues Salz aus, das im Exsiccator getrocknet, ein hygroskopisches amorphes Pulver darstellt. Wirkt stark oxydirend; reducirt andererseits PbO_2 und Ag_2O ; gibt mit Kalilauge oder Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd. Analoge Percarbonate erhält man durch Elektrolyse der anderen Alkalicarbonate, (Constam u. v. Hansen 1896.)

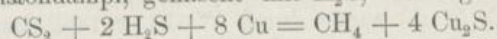
Kohlenwasserstoffe, CnHm.

Für keine andere Combination zweier Elemente gibt es eine solche Anzahl von Einzelfällen, wie für diejenige des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff; man kennt bereits mehrere hundert „Kohlenwasserstoffe“, deren Uebersicht durch die Einordnung in Reihen zwar wesentlich er-

leichtert wird, aber eine Grenze für solche Reihen ist bis jetzt noch nicht ersichtlich. Das eingehendere Studium der Kohlenwasserstoffe und der zahlreichen mit ihnen verwandten Körperclassen, von denen hier nur die Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren genannt seien, erscheint als die Aufgabe der organischen Chemie. Diese ist somit nichts anderes als: „die Chemie der Kohlenstoffverbindungen“, und grundlegend für jede nähere Kenntniss des lebenden Organismus. Ueber deren aus Zweckmässigkeitsgründen eingeführte Abtrennung vgl. S. 10, sowie die Einleitung zur „Organischen Chemie.“ Im Interesse einer Gesamtübersicht führt man nur den Kohlenstoff und seine einfachsten Verbindungen in der „anorganischen Chemie“ auf.

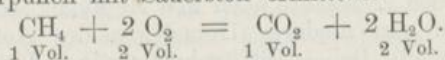
Zwei der einfachsten Kohlenwasserstoffe, das Methan CH_4 und Aethylen C_2H_4 wurden bereits von Dalton analysirt und waren mit Veranlassung zur Aufstellung der atomistischen Theorie.

Methan (Grubengas oder Sumpfgas), CH_4 , ist die einzige Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche nur ein C-atom enthält. Von theoretischem Interesse ist seine Bildung beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf, gemischt mit H_2S , über glühendes Kupfer:



Zur Darstellung erhitzt man scharf getrocknetes Natriumacetat mit Natronhydrat: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaOH} = \text{CH}_4 + \text{CO}_3\text{Na}_2$.

Methan bildet ein farbloses, in Wasser kaum lösliches Gas; Sdp. -164° ; Smp. -185.8° . Seine Zusammensetzung lässt sich im Eudiometer durch Verpuffen mit Sauerstoff ermitteln:



Es gibt schon mit Luft eine explosive Gasmischung und verursacht dann als „Grubengas“ die „schlagenden Wetter“. Aus organischen Substanzen bei Luftabschluss oft entstehend, tritt es im Bodenschlamm von Teichen (meist mit Stickstoff vermengt) als „Sumpfgas“ auf.

Alkohol, Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, bildet sich aus manchen Kohlenhydraten bei der geistigen Gährung und lässt sich als eine bei 78.4° siedende Flüssigkeit leicht isoliren. Sein spezifisches Gewicht ist $D_0 = 0.8062$; $D_{15} = 0.7937$; mit Wasser ist er in jedem Verhältniss mischbar. Als Lösungsmittel mancher Salze, namentlich der zerfliesslichen, findet er auch in der anorganischen Chemie Verwendung; umgekehrt werden andere, in ihm unlösliche Salze, aus ihrer wässrigen Lösung durch Alkoholzusatz ausgefällt. Er ist Ausgangsmaterial für die Darstellung vieler anderer Kohlenstoffverbindungen, darunter auch von Kohlenwasserstoffen.

Aether, Aethylaether, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_2\text{H}_5$, eines der ältesten organischen Präparate, wird durch Condensation zweier Alkoholmoleculé unter Wasseraustritt mittelst Schwefelsäure, neuerdings auch mittelst aromatischer Sulfosäuren, gewonnen. Leicht bewegliches Liquidum. Sdp. 35° ; spec. Gew. 0.719 bei 17° .

Aethan, C_2H_6 , entsteht aus dem Alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, indem man dessen Hydroxylgruppe (OH) mit Hilfe von Reductionsmitteln durch H ersetzt. Es siedet schon bei -93° , und hat bei 0° (durch einen

Druck von 24 Atm. flüssig gehalten) das spec. Gew. 0.446. Aethan unterscheidet sich vom Methan durch die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 und wird als dessen „Homologon“ bezeichnet. — An Methan und Aethan reiht sich noch eine lange Reihe von Homologen an, deren Zusammensetzung sich in der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ darstellt; man kennt z. B. das feste, erst gegen 75° schmelzende und unter 15 mm bei 331° siedende Pentatriacontan $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$.

Aethylen, C_2H_4 , wird aus dem Alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gewonnen, indem man demselben die Elemente des Wassers, H_2O , durch Erwärmen mit Schwefelsäure entzieht. Es ist ein farbloses schwach riechendes Gas, welches sich wenig schwerer als Kohlendioxyd verflüssigen lässt, bei -169° schmilzt und bei -102.5° siedet. Durch Verdunsten im Vacuum sinkt seine Temperatur unter 105° , weshalb es zur Kälteerzeugung verwendet wird. An der Luft entzündet, brennt es mit stark leuchtender Flamme; mit Sauerstoff gibt es eine explosive Mischung.

Acetylen, C_2H_2 , ist eine dritte und zugleich die letzte theoretisch mögliche Combination von zwei Kohlenstoffatomen mit Wasserstoff, durch Entziehung des letzteren Elements aus Aethylen erhältlich. Aus Calciumcarbid CaC_2 (s. d.) zuerst durch Wöhler 1862 dargestellt. Stark riechendes, beim Brennen russendes Gas, welches sich auch unter Umständen durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bildet und sich beim Erhitzen zu Benzol C_6H_6 polymerisirt.

Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ oder $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, erhält man aus dem Alkohol durch Oxydation oder aus dem Holzessig (wässrige Producte der Holzdestillation, die neben Essigsäure noch den Methylalkohol oder Holzgeist CH_3OH enthalten, ein niederes Homologon des Aethylalkohols und diesem sehr gleichend). Bei $+16.7^\circ$ schmelzende und bei 118° siedende, stechend sauer riechende und ätzende Substanz, die ein durch Metalle leicht unter Salzbildung ersetzbares Wasserstoffatom enthält; so ist z. B. das essigsäure Natron (Natriumacetat): $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$.

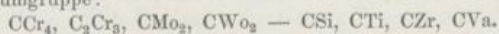
Oxalsäure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ($+2\text{H}_2\text{O}$), weit verbreitet und auch leicht synthetisch darstellbar. Wird im Grossen durch oxydirende Natronschmelze aus Cellulose (Holz, Sägemehl) gewonnen. Farb- und geruchlose monocline Prismen. Enthält zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome; so ist z. B. der oxalsäure Kalk (Calciumoxalat) $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$.

Metallcarbide.

Das Studium dieser interessanten Kohlenstoffverbindungen wurde namentlich während der letzten Jahre und mit Hilfe der hohen Temperaturen des elektrischen Ofens (s. d.) ausgeführt.

Man kann die Metalle, welche mit Kohlenstoff bestimmte krystallinische Verbindungen bilden, je nach ihren Zersetzungsproducten mit Wasser in verschiedene Gruppen einordnen. Die Carbide C_2R^I und C_2R^{II} der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle bilden mit Wasser schon in der Kälte quantitativ Acetylen; die Alkalicarbide entstehen aus dem Acetylen mit Alkalimetallen, diejenigen des Lithiums und der Erdalkalimetalle aus den Oxyden mit Kohle bei der Temperatur des elektrischen Ofens. Eine andere Gruppe von Carbiden, wie Aluminiumcarbid Al_4C_3 und Berylliumcarbid gehen mit Wasser glatt in Methan über. Die Carbide des Ceriums, Lanthans, Yttriums und Thoriums sind nach dem Typus C_2R zusammengesetzt; aus ihnen erhält man mit Wasser ein Gemisch von Methan und Acetylen. Das Mangancarbid CMn_3 zerfällt mit Wasser in gleiche Volumina Methan und Wasserstoff. Am interessantesten ist das Verhalten des Urancarbids,

von der empirischen Formel C_3U_2 , dünne transparente Täfelchen, die mit Wasser neben gasförmigen auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe bilden: aus 4 *kg* Urancarbid konnten nicht weniger als 100 *gr* flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten werden. In diesen Reactionen scheint sonach eine der Ursachen der Entstehung des Erdöls vorzuliegen. Beständig gegen Wasser sind endlich die schön krystallisirenden Carbide der Chrom- und Siliciumgruppe:



Cyanverbindungen, CN(R).

Aus der gewaltigen Zahl stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen stehen dem Gebiet der anorganischen Chemie am nächsten die Cyanverbindungen, mit der Gruppe (CN). Es wiederholt sich hier der merkwürdige Umstand, der auch bei der Ammoniumgruppe (NH_4) hervorzuheben ist, dass ein zusammengesetztes Radical vollkommen die Rolle eines der bisher unzerlegbaren Elementaratome zu spielen vermag: wie die Ammoniumsalze mit (NH_4) sich in vielen ihrer Eigenschaften durchaus nicht von den entsprechenden Verbindungen des Kaliumatoms K unterscheiden, so haben die Substanzen, welche Cyan (CN) enthalten, durchweg die grösste Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Halogene Chlor, Brom und Jod.

Die einfachste Zusammensetzung kommt dem Cyanwasserstoff (der Blausäure) CNH und denjenigen Cyanverbindungen zu, die sich von der Blausäure dadurch ableiten, dass deren H-atom durch andere äquivalente Atome oder Radicale ersetzt wird. Die Bezeichnung dieser Substanzen leitet sich von ihrem ältesten Repräsentanten her, dem Berlinerblau ($\chi\acute{o}\zeta\upsilon\upsilon\zeta$, blau). Das Berlinerblau wird nämlich durch Kochen mit Alkalien in unlösliches Eisenoxydhydrat und gelöst bleibendes, gut krystallisirendes, gelbes Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium $Fe(CN)_6K_4$ zerlegt und aus diesem erhielt zuerst Scheele 1782 durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine wässrige Lösung von Blausäure. Wasserfrei wurde diese Substanz 1821 von Gay-Lussac dargestellt, welcher in ihr die Atomgruppe (CN) nachwies, die er „Cyanogène“ nannte und bald darauf auch in freiem Zustande darstellte, wo sich dann freilich ihr Molecül verdoppelt und CN.CN zu schreiben ist.

Cyanwasserstoff oder **Blausäure** (Säure des Berlinerblaus) bildet sich, wenn man gleiche Volume Cyangas und Wasserstoff auf 500° erhitzt, durch deren directe Vereinigung. Sie wird in wässriger Lösung am leichtesten durch Destilliren von $Fe(CN)_6K_4$ mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, ganz ähnlich der Gewinnung von Chlorwasserstoff oder Salzsäure aus Chloriden. Sie lässt sich durch Rectificiren und Trocknen über Chlorealcium, welches das Wasser aufnimmt, reinigen und bildet eine sehr flüchtige, bei $+26.5^\circ$ siedende Flüssigkeit von ausserordentlicher Giftigkeit. Sie röthet in wässriger Lösung zwar das Lakmuspapier, ist aber eine so schwache Säure, dass sie aus ihren Salzlösungen schon durch das Kohlendioxyd der Luft ausgetrieben wird und sich dann durch ihren stechenden und kratzenden Geruch verrieth. Charakteristisch ist ihr unlösliches, käsiges Silbersalz, $CNAg$, beim Vermischen des Cyankaliums (welches man auch direct durch Schmelzen von Blutlaugensalz erhält) CNK mit Silbernitrat NO_3Ag , entstehend. Mit Quecksilberoxyd digerirt, gibt die Blausäure das Quecksilbersalz

$(\text{CN})_2\text{Hg}$, welches nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung in schönen Prismen krystallisirt. Von Interesse ist die Bildung des Cyankaliums durch directe Vereinigung der Elemente; in einem mit Steinkohlen betriebenen Hochofen werden täglich über 100 Kilogramm Cyankalium erzeugt, die indessen vorläufig noch nicht nutzbar gemacht werden.

Cyngas, freies Cyan C_2N_2 ($= \text{CN}.\text{CN}$) lässt sich am leichtesten durch Erhitzen von Cyanquecksilber $(\text{CN})_2\text{Hg}$ gewinnen, indem das letztere grösstentheils in Cyan und Quecksilber zerfällt. Stechend riechendes, giftiges Gas, welches sich bei 20° durch einen Druck von 2 Atmosphären verflüssigt, und unter gewöhnlichem Druck bei -21° siedet. Angezündet, verbrennt es mit prächtig violetter Flamme.

Das Cyan bildet mit einer Hydroxylgruppe (OH) die Cyansäure $\text{CN}.\text{OH}$, mit Sulfhydril (SH) die Sulfocyan- oder Rhodanwasserstoffsäure $\text{CN}.\text{SH}$, mit den Halogenen das Chloreyan $\text{CN}.\text{Cl}$, Bromcyan $\text{CN}.\text{Br}$, Jodecyan $\text{CN}.\text{J}$, alles Substanzen, deren ausführlichere Erörterung in das Gebiet der organischen Chemie gehört.

Siehe auch die „Cyanverbindungen des Eisens“, sowie anderer Metalle weiter unten bei diesen Metallen.

Die Flamme.

Da im gewöhnlichen Leben mit der Flamme der Begriff des Lichts enge verbunden ist, erscheint die Bemerkung vielleicht nicht überflüssig, dass es auch zahlreiche Lichterscheinungen, ohne oder mit chemischen Processen gibt, welche mit einer Flamme nichts zu thun haben. Eine rein physikalische Erscheinung ist das Leuchten z. B. für einen dünnen Platindraht oder ein Kohlenstäbchen, die in einen galvanischen Strom eingeschaltet in Folge ihres grossen Widerstandes gegen denselben zum Glühen erhitzt werden und intensives Licht ausstrahlen. Andererseits verbrennt entzündete Kohle unter hellem Erglühen ganz ohne Flamme, wenn man für ausreichende Luftzufuhr sorgt und ebenso oxydirt sich im Wasserstoffstrom reducirtes selbstentzündliches Eisen in die Luft gestreut unter starkem Aufleuchten, aber ohne jede Flamme.

In allen diesen Fällen ist die Lichterscheinung eine Folge der mehr oder weniger hohen Temperatur, auf welche man die lichtaussendende Substanz erhitzt. Für eine Anzahl schwer flüchtiger und seit Alters bekannter Substanzen hat man beobachtet, dass das Leuchten bei mittleren Wärmegraden beginnt und erst bei hohen seine volle Intensität erreicht. Um die Temperatur, bei der ein solcher Körper sich befindet, anzugeben, sagt man daher auch: derselbe ist bis zur Rothglut oder bis zur Weissglut erhitzt. Man pflegt hiermit den Begriff gewisser Temperaturen zu verbinden, und zwar im Allgemeinen der nachfolgenden:

Beginnende Rothglut 525°	Gelbglut 1100°
Dunkelrothglut 700°	Beginnende Weissglut 1300°
Hellrothglut 950°	Volle Weissglut 1500° .

Ein Körper, der auf Weissglut erhitzt ist, sendet weisses Licht, d. h. Lichtstrahlen von jeder Brechbarkeit, aus. Dieser Punkt liegt indessen durchaus nicht für alle Substanzen ganz bei derselben Tempe-

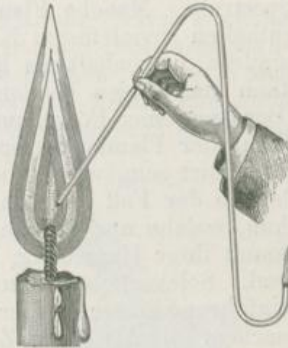
ratur, sondern ist für verschiedene Körper verschieden. Neuerdings hat man die praktisch (in Form des „Gasglühlichts“) wichtige Wahrnehmung gemacht, dass für die seltenen Erden (Zirkonerde, Thorerde, Lanthanerde, Yttererde) sich der Zustand des Weissglühens mit ganz besonderer Leichtigkeit erreichen lässt.

Entzündet man die bereits genannten brennbaren Gase: H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , so ist deren Verbrennung an der Luft oder in Sauerstoff, wie die bekanntesten Verbrennungserscheinungen überhaupt, von der Bildung einer Flamme begleitet. Als Flamme bezeichnet man ganz allgemein die chemische Verbindung von Gasen unter Wärme- und Lichtentwicklung.

Entzündet man explosive Gasmischungen, so brennen dieselben unter leuchtendem Aufflammen ab, das Wasserstoffknallgas ($2H_2 + O_2$) mit einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme von 34 Metern, das Kohlenoxydknallgas ($2CO + O$) mit einer solchen von nur 1 Meter in der Secunde: die hierbei auftretende Flamme ist vollkommen homogen und zeigt keine besonderen Schichtungen noch irgend welche Structur.

In der Regel, beispielsweise bei der Kerze, der Oellampe, dem Leuchtgas, kommt jedoch eine Flamme dadurch zu Stande, dass ein Gas mit constanter Geschwindigkeit in ein anderes hineinströmt und sich mit diesem an der Berührungsstelle unter Aufglühen vereinigt. Für derartige Flammen sind hauptsächlich drei Schichten zu unterscheiden: 1. Ein nichtleuchtender, verhältnissmässig kühler Kern, gebildet von den ausströmenden kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Gasen. In der Kerze ist dieser Kern immerhin von einer höheren Temperatur, da die sich darin continuirlich entwickelnden Gase erst durch eine Ueberhitzung des im Docht geschmolzen aufsteigenden Fetts, Wachses oder Paraffins sich bilden können. Das unverbrannte Gas lässt sich dem Innern einer Kerze durch ein langes Capillarrohr entnehmen und am Ende derselben wieder entzünden: eine jede Kerze ist eine kleine Gasfabrik. (Fig. 37.) Um z. B. zu zeigen, dass sich beim Brennen einer Kerze nichtleuchtende brennbare Gase entwickeln, kann man auch eine Talgkerze ausblasen und dann mit einer von oben genäherten Flamme aus einer Entfernung von mehreren Centimetern wieder entzünden; die Entzündung pflanzt sich bis zum Dochte fort, den sie wieder wie vorher in Brand setzt. Sehr kalt ist der Kern einer Leuchtgasflamme besonders dann, wenn man einen Brenner von grossem Durchmesser benutzt, z. B. einen Cylinder für Argandlampen von 6–8 Centimeter Durchmesser, auf welchen man eine Kappe von feinem Drahtnetz aufsetzt und in den man das Leuchtgas von unten vermittelt eines durchbohrten Korks mit weiter Glasröhre einführt. Setzt man mitten auf's Drahtnetz ein Metallhütchen voll Schiesspulver, öffnet die Gasleitung und steckt die grosse Flamme an, so ent-

Fig. 37.



zündet sich das Schiesspulver im Innern der Flamme nicht. Es ist das erst der Fall, wenn nach dem Abdrehen des Gases die Flamme kleiner wird, und ihr Mantel das Pulver berührt. 2. Die eigentliche „Flamme“ ist der leuchtende Mantel, welcher den Kern umgibt und dessen besondere Demonstration nicht nothwendig ist, da man ihn selbst bei sehr schwach leuchtenden Flammen deutlich wahrnimmt. Die ausströmenden kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Gase und die Sauerstofftheilchen der Luft berühren sich nicht in einer Fläche, sondern diffundiren rasch in einander und bilden eine meistens ziemlich starke Schicht, welche in Folge des Vereinigungsprocesses der auf einander prallenden Molecüle (der Verbrennung) in's Glühen versetzt wird und leuchtet. Lichtstarke Flammen enthalten feine Kohletheilchen, die durch die Verbrennung des Wasserstoffs sowie durch die Hitze aus den Kohlenwasserstoffen abgeschieden werden, in äusserst feiner Zertheilung und in weissglühendem Zustande (Davy, 1817). Diese Flammen liefern daher auch ein continuirliches Spectrum. Manche Flammen, wie die des Benzols oder Terpentinöls, enthalten soviel festen Kohlenstoff, dass derselbe nicht ganz verbrennt, sondern massenhaft als Russ in die Luft entweicht; anderen Flammen kann man diesen Kohlenstoff durch einen hineingehaltenen Gegenstand (Berussen einer Porzellanschale, eines Glasstabes) entziehen. Können der Natur der Flamme entsprechend keine feinen Kohletheilchen in ihr suspendirt sein, wie es bei der Wasserstofflamme oder der Kohlenoxydflamme der Fall ist, so hat man in der Flamme mit glühenden Gasen zu thun, welche nur schwach leuchten; comprimirt man derartige Flammen sammt ihrer Umgebung, so wächst dann ihre Leuchtkraft ganz bedeutend. Solche lichtschwachen Flammen lassen sich jedoch auch durch Einführung fester Körper (Russ, Eisenfeile, Platindraht) zu leuchtenden machen. 3. Als dritte Zone, die bei normalen Flammen nicht fehlt, hat man einen dünnen fast nicht sichtbaren Schleier, in welchem die äussere Luft sich im Ueberschuss befindet und die Verbrennung, welche im Mantel nur eine partielle war, vollständig bis zum Kohlendioxyd CO_2 und Wasserdampf H_2O vor sich geht. Die Lichtschwäche dieses äusseren Schleiers ist nicht nur Folge der fast vollendeten Verbrennung, sondern auch der starken Abkühlung und Verdünnung durch den Stickstoffgehalt ($\frac{4}{5}$) der Luft. Sehr deutlich nimmt man bei einer Kerzenlamme diesen sonst nicht sichtbaren Schleier wahr, wenn man die Flamme verfinstert, indem man einen schmalen Bleistift zwischen das Auge und den leuchtenden Mantel vertical so hält, dass der Mantel eben verdeckt wird. Da das Auge nun nicht mehr geblendet ist, bemerkt man jetzt den äusseren Schleier sehr deutlich. Weit besser sieht man ohne weiteres die schöne lasurblaue Zone, soweit sie die Flammenbasis bildet, indem hier die dem Docht entströmenden Gase in grösserer Schicht vollständige Mischung mit Luft und dadurch Entleuchtung erleiden.

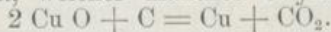
Man kann diese äussere blaue und nichtleuchtende, aber sehr heisse Zone zum Haupttheil der Flamme machen, indem man schon vor dem Anzünden des Gases soviel Luft oder Sauerstoff in dasselbe einführt, dass die Ausscheidung fester Kohletheilchen verhindert wird. Dementsprechend ist der Bunsenbrenner construirt (Fig. 38), der in chemischen Laboratorien das unentbehrliche Hilfsmittel zum Erhitzen und

Glühen geworden ist. In demselben strömt das Gas aus einer (in den Figuren nicht sichtbaren) engen Oeffnung unten am Boden aus der Brennröhre aus und mischt sich hier mit der Luft, welche durch die seitlichen Oeffnungen eintritt. Oben entzündet, brennt das Gas mit nur

Fig. 38.



schwach leuchtender, aber sehr heisser blauer Flamme. Durch Drehung einer entsprechend durchlöcherter Hülse lässt sich der Luftzutritt reguliren, nöthigenfalls ganz abstellen, wodurch die Flamme wieder in eine gewöhnliche leuchtende Gasflamme zurückverwandelt wird. Man kann auch die Luft mit Hilfe eines Gebläses in das Gas einführen und erhält auf diese Weise sehr heisse Gebläseflammen (Fig 39). Die Entleuchtung der Flamme wird zum Theil durch die sofortige Oxydation des Kohlenstoffs bewirkt, zum Theil auch dadurch, dass der indifferente Stickstoff die Gase verdünnt und unter die zum Leuchten nothwendige hohe Temperatur abkühlt. Die letztere Art der Entleuchtung tritt bereits ein, wenn man die Flamme durch indifferente Gase ohne Sauerstoff, z. B. durch Stickstoff oder Kohlendioxyd verdünnt. — Die entleuchtete Flamme des Bunsenbrenners enthält überschüssigen Sauerstoff, und wirkt daher besonders in der Spitze und am Rande oxydirend. Die leuchtende Gasflamme wirkt reducirend durch ihren Kohlenstoffgehalt, welcher manchen Oxyden Sauerstoff entzieht:



Sogenannte umgekehrte Flammen erhält man, falls sich nicht das brennbare Gas im Innern der Flamme befindet, sondern wenn man vielmehr die Luft oder den Sauerstoff in eine Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas einströmen lässt und die gemischte Gasschicht entzündet. Zur Demonstration solcher umgekehrter Flammen, die auch bei den Bunsen'schen Kochlampen Verwendung finden, hat man verschiedene Vorrichtungen ersonnen. Eine der einfachsten, welche leicht die Verbrennung von Luft in einer Leuchtgasatmosphäre vorführt, ist die folgende (Fig. 40). Auf einen vertical eingeklammerten Glascylinder kittet man mit Gyps eine Messingkappe, in deren Mitte sich eine etwa 2 Centimeter weite Oeffnung mit verschiebbarem Deckplättchen aus Messing befindet. Unten versieht man den Cylinder mit einem Korkstopfen, durch dessen eine Durchbohrung das Leuchtgas zuströmt, während durch eine zweite Durchbohrung ein 1–2 Centimeter starkes beiderseits offenes Glasrohr in den Cylinder hineinragt. Nachdem

Fig. 39.



der geöffnete Cylinder mit Leuchtgas gefüllt ist, schliesst man die Messingkappe und entzündet das unten aus dem offenen Glasrohr in nicht zu starkem Strome entweichende Gas; öffnet man nunmehr das verschiebbare Deckplättchen wieder, so steigt die Flamme in dem Glasrohr sofort in die Höhe und brennt als nichtleuchtende Luftflamme im mit Leuchtgas gefüllten Cylinder weiter fort (Fig. 41).

Fig. 40.

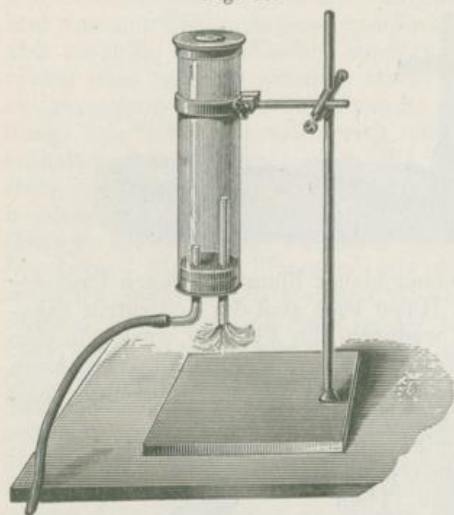
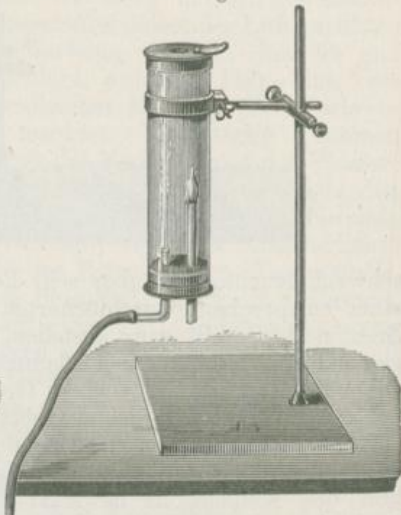


Fig. 41.



Eine ganz ähnliche, aber glänzendere Form der Flammenumkehrung beobachtet man, wenn man durch die obere Oeffnung eines ebensolchen Cylinders, dessen unterer Kork nur eine Durchbohrung für den Leuchtgaszutritt hat, in einem starken eisernen Löffel mit Drahtstiel Sauerstoff abgebende Salze, wie chloresaures Kali oder Strontian, in das Leuchtgas eintaucht, nachdem man das Salz bis zur eintretenden Zersetzung in einer Gasflamme geschmolzen hat. Der sich aus dem chloresauren Salz entwickelnde Sauerstoff verbrennt mit dem Leuchtgas, und die weiterbrennende Flamme wird durch das Kalium violett, durch das Strontium intensiv roth gefärbt.

Als Verbrennungswärme bezeichnet man diejenige Wärmemenge, welche bei der chemischen Verbindung zweier Körper frei wird, nur von der substantiellen Natur und der Masse der sich verbindenden Körper abhängt und von der Zeit, in welcher die Verbrennung vor sich geht, unabhängig ist. Wie bereits Seite 39 auseinander gesetzt wurde, wird diese Grösse in „Calorien“ gemessen. Es entwickeln durch Verbrennung je 1 Gramm Wasserstoffgas 34462 C., Kohlenoxydgas 2403 C., Sumpfgas 13063 C., Aethylen 11858 C., Holzkohle 8080 C., Schwefel 2221 C., Alkohol 6850 C. Für manche Zwecke, besonders der organischen Chemie, pflegt man die Verbrennungswärmen für Gewichtsmengen anzugeben, welche den Moleculargewichten proportional sind.

Die Verbrennungstemperatur ist die im Innern eines verbrennenden Gemenges herrschende Temperaturhöhe. In einer Flamme ist dieselbe um so höher, je beträchtlicher die von den verbrennenden Gasgemenge abgegebene Verbrennungswärme ist: hätte z. B. letztere den doppelten Betrag, so würde unter sonst gleichen Umständen die Verbrennungstemperatur auch die doppelte Höhe erreichen. Diese

Verbrennungstemperatur kommt dadurch zu Stande, dass die in der Flamme enthaltenen Producte eine Erwärmung auf den betreffenden Grad erleiden: je mehr Wärme die Gewichtseinheit dieser Producte nun für eine Temperatursteigerung von 1° aufnimmt, je grösser also das von ihnen bei der Erwärmung verschluckte Wärmequantum, ihre „Wärmecapacität“, und auch, je grösser das zu erwärmende Gewicht derselben ist, um so weniger hoch werden sich diese Flammenbestandtheile durch die begrenzte Menge der „Verbrennungswärme“ erhitzen lassen, um so niedriger wird ihre Verbrennungstemperatur (also der Hitzegrad der Flamme) sein. Macht man nun die Voraussetzung, dass die sich vereinigenden Gase in der Flamme die Umsetzung nach ihrer Mischung sofort und vollständig erleiden, so lässt sich die Flammentemperatur nach der Gleichung:

$$\text{Verbrennungstemperatur} = \frac{\text{freiwerdende Wärmemenge}}{(\text{Gewicht der Producte}) (\text{Wärmecapacität derselben})}$$

berechnen. Man erhält so für eine Wasserstofflamme in reinem Sauerstoffgas eine theoretische Temperatur von ca. 6600° , für die entsprechenden Flammen des Methans 7100° , des Aethylens 8600° , des Kohlenoxyds 7100° . Thatsächlich ist jedoch z. B. die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff bei der hohen Flammentemperatur nur unvollständig, indem schon weit unterhalb der angeführten Hitzegrade, der Wasserdampf in seine Elemente Sauerstoff und Wasserstoff zurückzerlegt oder dissociirt wird: in Folge dessen verläuft an den heissesten Punkten der Flamme die Verbrennung nur zu etwa $\frac{1}{3}$ und wird erst nach aussen, in den kälteren Schichten der Flamme die Bildung des Wassers vollständig. In Folge dieser eigenthümlichen Selbstverzehrung wird in der Flamme die theoretische Verbrennungstemperatur natürlich bei weitem nicht erreicht.

Mit wachsendem Erfolg versucht man neuerdings auch die hohe Verbrennungstemperatur der **Acetylenlamme** metallurgischen Processen und ähnlichen Zwecken dienstbar zu machen. Nach Beobachtungen der „Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt“ können in einem gewöhnlichen Gebläsebrenner mit Acetylen in sehr kurzer Zeit sehr hohe Temperaturen erzielt werden, wenn eben der Luftzutritt so geregelt wird, dass russfreie Verbrennung stattfindet und das Acetylen gas mit einem Druck von ca. 14–15 cm Wassersäule in den Brenner eintritt. Auch der gewöhnliche Bunsenbrenner, der also ohne Pressluft arbeitet, setzt den gleichen Druck des Acetylen gasses voraus. Das Wesentlichste an den Brennern ist die sehr kleine Oeffnung des Acetylen austritts und die kleine Ausmündung des Brennerrohrs.

Messungen der wirklich erreichten Verbrennungstemperaturen von Gasgemischen wurden von Bunsen so angestellt, dass die Verbrennung in einem geschlossenen Gefäss stattfand, welches eine durch ein belastetes Ventil bedeckte Oeffnung hatte. Aus dem geringsten Gewicht, welches dem inneren Druck im Augenblick der Vereinigung noch Widerstand leistete, berechnete er die Grösse dieses Drucks und daraus unter Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes die Verbrennungstemperatur, sowie den Betrag des unverbrannten gebliebenen Antheils. Für solche Verpuffungen im verschlossenen Gefäss fand er, dass im richtigen Verhältniss gemischtes Kohlenoxydknallgas ($2 \text{ CO} + \text{O}_2$) sich von 0° auf 3033° C. erhitzt, Wasserstoffknallgas ($2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$) auf 2844° , Knallgas aus Kohlenoxyd und atmosphärischer Luft auf 1997° , Knallgas von Wasserstoff und atmosphärischer Luft auf 2024° .

Der Verbrennungspunkt oder die Entzündungstemperatur eines Gasgemisches ist die niedrigste Temperatur, bei welcher die Gemengtheile desselben die Fähigkeit erlangen, sich mit einander zu verbinden. (Ueber die Nothwendigkeit einer solchen Entzündung vgl. S. 85.) Entzündet man eine Schicht einer verbindungs-fähige Bestandtheile enthaltenden Gasmasse, indem man sie auf etwa 600° oder benachbarte Temperaturen erhitzt, so erfolgt in dieser Schicht Verbindung mit Temperaturerhöhung; die Verbindung wird sich durch die angrenzenden Schichten bis zur Verbrennung der ganzen Masse aber nur dann fortsetzen, wenn jene Temperaturerhöhung ausreicht, die benachbarte Schicht bis auf die Entzündungstemperatur zu erwärmen. Ist dieses

Fig. 42.

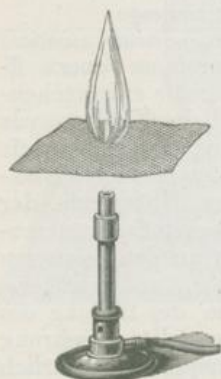


Fig. 43.



nicht der Fall, so erscheint das Gasgemisch als nicht entzündlich. Derartige Erscheinungen treten bei Mischung eines vollkommen verbrennlichen Gasgemenges mit einem indifferenten, gewöhnlich bei einer ganz scharfen Grenze ein: nach Bunsen ist z. B. ein Gemisch von Knallgas und Kohlendioxyd durch den Inductionsfunken nicht mehr entzündlich, wenn sein Gehalt an dem letzteren 74.2 Proc. beträgt, während eine fast vollständige Verbrennung eintritt, wenn der Kohlendioxydgehalt nur auf 73.8 Proc. sinkt. Eine Flamme lässt sich hiernach durch Mischen mit einem Ueberschuss indifferenten Gases, in Folge der hierdurch bewirkten Verdünnung und Abkühlung zum Erlöschen bringen. Eine Anzahl bewährter Löschvorrichtungen ist auf ein solches Ersticken der Flammen abgestellt. Das letztere gelingt auch allein durch Abkühlung der Flamme mit Hilfe von Substanzen, welche die Wärme genügend rasch ableiten; senkt man z. B. ein feinmaschiges Drahtnetz von oben in eine Gasflamme bis zur Brenneröffnung, so verlöscht die durch das Metall stark abgekühlte Flamme. In anderer Form sieht man die gleiche Wirkung, wenn man über die Oeffnung eines Brenners, welchem Leuchtgas entströmt, ein ebensolches Drahtnetz hält und nun das Gas über dem Netz entzündet (Fig. 42). Die Flamme brennt dann nur über, nicht aber unter dem Drahtnetz, weil das Metall die sich entwickelnde Wärme zu rasch ableitet, als dass das unten befindliche Gas sich auf seine Entzündungstemperatur erwärmen könnte. Dieser Beobachtung entspricht die Construction der Davy'schen Sicherheitslampe (Fig. 43), deren man sich in Steinkohlengruben zum Schutz gegen die „schlagenden Wetter“ (eine explosive Mischung der Luft mit dem Grubengas) bedient; dieselbe besteht aus einer Oellampe, umgeben von einem cylindrischen Drahtnetz mit ca. 120 Maschen auf den Quadratcentimeter. Zu der Flamme gelangende Explosivgemische entzündeten sich zwar im Lampeninneren, aber die Explosionswärme wird

von dem Drahtnetz aufgenommen, so dass wenigstens im Anfang, solange das Drahtnetz noch nicht stark erhitzt ist, die Erscheinung sich nicht nach aussen fortsetzen kann. Selbstverständlich hat jedoch die Sicherheit einer solchen Lampe ihre Grenzen, so dass ihr Hauptzweck eine rechtzeitige, gefahrlose Warnung des Bergmannes ist, indem derselbe die kleinen Explosionen in der Lampe wahrnimmt.

Dissociationserscheinungen.

Als *Dissociation* einer chemischen Verbindung bezeichnet man namentlich (nach St. Claire Deville, seit etwa 1857) die Zersetzung derselben durch Wärme, indem letztere den chemischen Anziehungskräften einfach entgegenwirkt (vgl. Stickstoffperoxyd). Dabei wird Wärme von der Verbindung aufgenommen und erweist sich als wesentliche Ursache des Zerfalls dadurch, dass beim Erkalten Wiedervereinigung der getrennten Bestandtheile unter Rückbildung der ursprünglichen Substanz erfolgt. Die *Dissociation* einer Verbindung hängt indessen nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Druck ab, unter welchem der Körper gerade steht und lässt sich daher oft auch durch blosse Druckerniedrigung bewerkstelligen. Man kann *Dissociationsvorgänge* für feste, flüssige und gasförmige Substanzen beobachten; die Spaltungsproducte gehören ebenso bald dem einen, bald dem anderen dieser Zustände an.

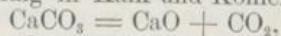
Ein derartiges Verhalten wurde zuerst für zahlreiche Verbindungen des Stickstoffs und Phosphors beobachtet; namentlich zerfallen Ammoniumsalze bei der Verflüchtigung stets in ihre Componenten, z. B. $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$; Chlor- und Bromphosphor geben leicht einen Theil des in ihnen enthaltenen Halogens ab, z. B. $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Selbst für sehr beständige Verbindungen, wie Wasser und Kohlendioxyd, tritt bei sehr hohen Hitzegraden eine theilweise *Dissociation* ein: der Wasserdampf zerfällt in Wasserstoff und Sauerstoff, das Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Die richtige Auffassung der *Dissociationserscheinungen* führte zur Erklärung der schon vorher beobachteten, mit Avogadro's Gesetz scheinbar in Widerspruch befindlichen „anormalen Dampfdichten.“ Wenn der Salmiak, NH_4Cl , bei der Vergasung in 2 Moleküle zerfällt, vertheilt sich auch sein Dampf (unter gleichbleibendem Druck) auf das Doppelte des Raumes, den er bei Verflüchtigung ohne Zersetzung einnehmen würde; der Dampf hat daher die Dichte 0.89, statt 1.78 wie er sich aus dem Moleculargewicht $\text{NH}_4\text{Cl} = 53.4$ berechnet. Die Dampfdichte gibt somit ein sicheres Hilfsmittel zur Controlirung einer *Dissociation* ab, falls alle Producte derselben gasförmig sind: da sie zu klein ausfallen muss, wenn eine Verbindung beim Verdampfen in mehrere Moleküle zerfällt.

Sehr oft beträgt indessen die Dampfdichte nicht die Hälfte des normalen, voraus berechneten Werthes, vielmehr wird eine in der Mitte zwischen diesen beiden liegende Zahl gefunden. Es ist dann bei der Temperatur der Dichtebestimmung nur ein Theil der Moleküle dissociirt, ein anderer dagegen noch unzersetzt. Man gelangt bei weiterer Verfolgung dieses Umstandes zu der Erkenntniss, dass die *Dissociation* nicht ein unter eng begrenzten Bedingungen, etwa innerhalb eines Thermometergrades erfolgender Zerfall ist: die Zersetzung beginnt vielmehr

jedesmal ganz allmählich bei einer bestimmten Temperatur und unter bestimmtem Druck, schreitet dann immer rascher fort — am schnellsten da, wo etwa die Hälfte der Molecüle sich zersetzt hat — und vollendet sich dann immer langsamer, bis zuletzt alle Molecüle zerlegt sind und die Dampfdichte nunmehr die Hälfte der normalen ist. Mit Hilfe von Dampfdichtemessungen lässt sich für den ganzen Verlauf des Spaltungsprocesses der Dissociationsgrad (das Verhältniss zwischen der Anzahl der zersetzten Molecüle und derjenigen von noch normaler Zusammensetzung) leicht feststellen: bezeichnet man mit d die normale Dichte, mit D die beobachtete anormale Dichte, so berechnet sich die Menge x der zerlegten Substanz aus der Gleichung $x = \frac{d-D}{D}$ (unter der meistens zutreffenden Voraussetzung, dass 1 Molecül in 2 Molecüle ($n = 2$) zerfällt; ganz allgemein ist $x = \frac{d-D}{(n-1)D}$). Dieser nur schrittweise erfolgende Spaltungsvorgang erklärt sich daraus, dass dem Zerfall der Molecüle in ihre Componenten das beständige Wiedertzusammentreten der letzteren anfänglich entgegenwirkt, bis bei einer bestimmten Temperatur die Schwingungen aller kleinsten Theilchen so lebhaft werden, dass eine Wiedervereinigung derselben überhaupt nicht mehr erfolgen kann; die Dissociation ist dann vollständig.

Wie von der Temperatur, hängt die Dissociation auch vom Druck ab. Führt man sie in einem geschlossenen Gefäss aus, so schreitet im Falle von stattfindender Gasentwicklung auch bei Gegenwart einer grossen Substanzmenge die Zerlegung nur soweit fort, bis das entwickelte Gas einen gewissen (von der jeweiligen Temperatur abhängigen) Druck ausübt, den man als Dissociationstension bezeichnet. Dergestalt ist es beispielsweise nicht möglich, durch Glühen in einem geschlossenen Gefäss Calciumcarbonat vollständig in Kalk und Kohlendioxyd zu zerlegen



was leicht gelingt, wenn das Kohlendioxyd entweichen kann. Viele zersetzliche Substanzen werden schon dadurch dissociirt, dass man sie in's Vacuum bringt, woraus folgt, dass sie überhaupt erst unter bestimmten Drucken existenzfähig werden; das ist beispielsweise der Fall bei den Verbindungen des Stickoxyds NO mit Eisenoxydsalzen.

Dissociationsfähig sind überhaupt nur solche Verbindungen, deren Zersetzungsproducte sich bei genügender Abkühlung und unter ausreichendem Druck direct wieder unter Wärmeentwicklung zu vereinigen vermögen (sog. *exothermische*, d. h. unter Wärmeaustritt entstandene Verbindungen). Nicht immer, wenn ein Körper durch den Einfluss der Wärme zersetzt wird, erfolgt dabei eine wirkliche Dissociation; erhitzt man z. B. chlorsaures Kali, so dass es in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt ($2 \text{ClO}_4\text{K} = 2 \text{ClK} + 3 \text{O}_2$), so wird bei einer gewissen Temperatur von dem geschmolzenen Salze während der Zersetzung eine nicht unbedeutende Wärmemenge entwickelt. Nach dem Erkalten bleiben in diesem Falle die Zersetzungsproducte unter allen Umständen getrennt; die directe Oxydation des Chlorkaliums mittelst Sauerstoff ist nicht ausführbar. Auch vom äusseren Druck ist die — in der Richtung der stärksten chemischen Verwandtschaftskräfte stattfindende — Zersetzung

des chlorsauren Kalis nicht abhängig, und daher vermag dieses Salz auch unter ausserordentlichen Drucken das zur Gewinnung von flüssigem Sauerstoff nothwendige, bereits sehr stark condensirte Gas zu liefern. Das Verhalten des chlorsauren Kalis beruht darauf, dass es eine endothermische, d. h. aus seinen Spaltungsproducten unter gleichzeitiger Wärmeabsorption entstehende Substanz ist. Dieselbe lässt sich daher auch nur unter Einführung der nöthigen Hilfsenergien in den Bildungsprocess, also auf einem Umwege, oder wie man gewöhnlich sagt „auf indirectem Wege“ darstellen.

*Annäherung der Molecüle unter Lockerung ihrer Componenten
als Vorbedingung chemischer Processe.*

Das einfache Zusammenreiben zweier fester Körper genügt bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel nicht, um chemische Wechselwirkung derselben zu veranlassen: dazu bleiben unter diesen Bedingungen die kleinsten Theilchen meist in zu grosser Entfernung. Nach Untersuchungen von Spring (1883) werden jedoch häufig fein pulverisirte feste Körper durch sehr hohe Drucke in so innige moleculare Berührung gebracht, dass sie auf einander einwirken können: unter 6500 Atmosphären vereinigt sich z. B. Schwefelpulver mit den Feilspähnen von Eisen, Kupfer, Blei, Zink und anderen Metallen zu den Sulfiden dieser letzteren. Die gewöhnlichste Vorbedingung chemischer Reaction zwischen zwei Substanzen ist die, dass deren Molecüle durch Schmelzung, Verdampfung oder Lösung von mindestens einer derselben in möglichste Nähe kommen.

Aber auch die vollständigste Mischung zweier Gase oder Flüssigkeiten ist nicht immer ausreichend, eine zwischen denselben mögliche Reaction hervorzurufen. Sauerstoff und Wasserstoff vereinigen sich erst gegen 700° oder beim Durchschlagen des elektrischen Funkens unter heftiger Explosion zu Wasser (S. 28 und 85); ebenso kann man gleiche Volume Chlor Cl_2 und Wasserstoff H_2 im Dunkeln mischen und beliebig lange aufbewahren, ohne dass Umsetzung zu Chlorwasserstoff (s. d.) stattfindet — erst beim Erhitzen oder Belichten erfolgt diese Reaction, dann aber gleichfalls mit grosser Heftigkeit. Neuere Versuche von Raoult Pictet (1892) haben an einer grossen Zahl reactionsfähiger Flüssigkeiten dargethan, dass bei sehr niedriger Temperatur jede chemische Reaction unterbleibt. Bei -80° wirkt Schwefelsäure nicht mehr auf concentrirtes Ammoniak ein, ebenso ist bei dieser Temperatur Natrium indifferent gegen Alkohol u. s. w., so dass unterhalb -125° überhaupt keine chemische Reaction mehr stattfindet.

Eine solche tritt immer erst ein, wenn durch genügend hohe Temperatur, durch Electricität, durch Belichtung und andere Einflüsse eine Dissociation der Molecüle in ihre Componenten oder doch mindestens eine Lockerung der Atombindungen in den Molecülen erfolgt ist, hinreichend um die verschiedenartigen Atome oder Atomcomplexe in einen Zustand grösserer Anziehung zu versetzen, als diejenige ist, welche dann noch zwischen den gleichartigen Atomen besteht. Bei 700° werden z. B. die Anziehungen der H-Atome in H_2 , sowie der O-Atome in O_2

so stark gelockert, dass die Bindung ungleichartiger Atome, unter Bildung von H_2O erfolgen kann.

Als Vorbedingung chemischer Prozesse erscheint somit einerseits möglichst innige Berührung der Moleküle, andererseits aber auch eine Lockerung der in diesen Molekülen verbundenen Atome.

Allein auch die beständigsten Verbindungen, wie das Wasser, existieren nicht bis zu beliebig hohen Temperaturen, sondern zerfallen schliesslich wieder in ihre Componenten; das Wasser beginnt hiermit oberhalb 2000° , wie dies bereits oben (s. Flammentemperatur S. 111) erörtert wurde. So tritt sehr häufig für bestimmte Temperaturen und Drucke ein Gleichgewichtszustand zwischen der Bildung einer Substanz und dem Rückzerfall derselben in ihre Componenten ein; wie für Gemische von Gasen ist dies auch der Fall bei Flüssigkeiten und bei Lösungen fester Körper. Die Reaction kann dann aber dadurch eine vollständige werden, dass das Product (als Niederschlag, oder durch Entweichen in Dampfform) dem Reaktionsgemisch entzogen wird.

Die oben als exothermische bezeichneten (aus ihren Componenten unter Wärmeaustritt entstandenen) Verbindungen erfordern eine (der Wärmeentwicklung bei ihrer Bildung entgegengesetzte) äussere Energiezufuhr (Erwärmung etc.) um wieder, ganz entsprechend dem Betrage dieser Energiezufuhr, zu zerfallen oder mit anderen Verbindungen zu reagiren. Bei den endothermischen Verbindungen, in denen die Componenten unter gleichzeitiger Energieaufnahme zusammengetreten sind, erfolgt die Zersetzung oft spontan, oder durch einen geringen mechanischen Reiz, und vollzieht sich dann oft mit explosionsartiger Heftigkeit; so verpufft das chlorsaure Kali beim Zusammenreiben mit Schwefel sehr lebhaft; Chlorstickstoff zersetzt sich oft schon bei blosser Berührung unter Explosion. Bei den meisten chemischen Umsetzungen macht sich derart das Bestreben geltend, ein gegebenes System in ein anderes überzuführen, das unter den herrschenden Bedingungen das beständigste ist. Diese Umwandlung vollzieht sich daher meist so, dass bei derselben eine grössere Wärmemenge entbunden wird, wie bei anderen Umwandlungen, zu denen das anfänglich gegebene System die erforderlichen Componenten zu liefern im Stande wäre, bei deren Eintritt aber eine kleinere Wärmemenge in Freiheit gesetzt werden würde.

Natürliches oder periodisches System der chemischen Elemente.

Während einer der letztverflossenen Entwicklungsperioden der theoretischen Chemie hat man versucht, allen Elementaratomen neben dem Atomgewicht noch eine zweite unveränderliche Grundeigenschaft beizulegen, die man mit dem Namen der „Werthigkeit“ oder „Valenz“ der einzelnen Atome bezeichnete. Seitdem Dalton das Gesetz der multiplen Proportionen (S. 82) aufgestellt hatte, wusste man, dass sich oft zwei Elemente in mehreren Verhältnissen, bisweilen sogar in sehr vielen mit einander verbinden können. Immerhin ist die Zahl der-

artiger Combinationen eine eingeschränkte, da sich durchaus nicht jede beliebige Anzahl von Atomen des einen Elements mit denen des anderen zu einer beständigen Verbindung vereinigen lässt. Man hat beispielsweise die Kohlenwasserstoffe C_3H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 (S. 104); dagegen sind C_2H , C_4H_3 , C_2H_5 , C_2H_7 im freien Zustande nicht bekannt und scheinen nach allem, was man weiss, überhaupt nicht für sich isolirbar zu sein. Die Werthigkeitslehre oder Valenztheorie stellte es sich zur Aufgabe, „derartige Einschränkungen des Dalton'schen Gesetzes zu erklären“; bei Aufstellung der Grundhypothesen ging sie namentlich von der Betrachtung der leicht flüssigen Wasserstoffverbindungen aus, und wo diese fehlten (Metalle), setzte man an deren Stelle die Chloride. Auf dem Forschungsgebiete der organischen Chemie ausgebildet, und um diesen Zweig des Wissens durch eine Fülle von Anregungen hochverdient, ist die Werthigkeitslehre dort auch jetzt noch völlig unentbehrlich und bildet die wichtigste Grundlage der Systematik für die Kohlenstoffverbindungen; dort ist also auch die naturgemässe Stelle für eingehenderes Studium dieser bedeutungsvollen Hypothese.

Dasselbe lässt sich indessen nicht wohl sagen von dem Einfluss der Valenztheorie auf den Entwicklungsgang der anorganischen Chemie: obgleich es an Bemühungen nicht gefehlt hat, die auf dem Specialgebiete der Kohlenstoffchemie praktisch bewährten Sätze auf die allgemeine Chemie zu übertragen, ist man doch nicht über den Versuch zur wirklichen Ausführung gelangt. Wenn es demnach der constanten Werthigkeitslehre versagt blieb, einer Systematik der sämtlichen Elemente als Grundlage zu dienen, so hat sie doch durch die Kritik unrichtiger Atomgewichte u. a. mit dazu beigetragen, dass dieses Ziel auf Grund der am wenigsten veränderlichen Eigenschaft der Atome, nämlich des Atomgewichts, durch das periodische System erreicht werden konnte.

In aller Kürze seien nachstehend zunächst einige Hauptpunkte der Valenzlehre angegeben, wie sie durch die Bestrebungen mehrerer Theoretiker aus der neueren Typentheorie Gerhardt's abgeleitet wurde.

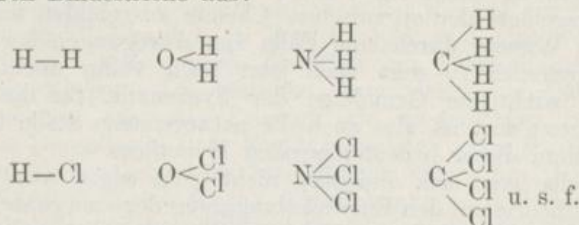
Die leicht flüchtigen Wasserstoffverbindungen einzelner Atome der bereits behandelten vier Elemente, den Wasserstoff selbst inbegriffen, bilden eine aufsteigende Reihe.

I	II	III	IV
H.H	O.H ₂	N.H ₃	C.H ₄
An jedes dieser Elemente schliessen sich andere ähnliche an:			
Fl.H			
Cl.H	S.H ₂	P.H ₃	Si.H ₄
Br.H	Se.H ₂	As.H ₃	Ge.Cl ₄
J.H	Te.H ₂	Sb.H ₃	Sn.Cl ₄

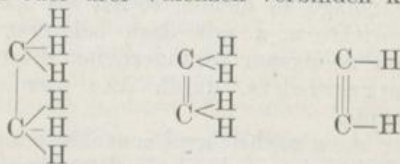
Mit Rücksicht auf die Fähigkeit eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen zu binden, nennt man die Elementaratome der ersten Gruppe einwerthig (oder monovalent), diejenigen der folgenden Gruppen zwei-, drei- und vierwerthig. Man kann dieses auch so ausdrücken, dass man sagt: die Atome der ersten Gruppe besitzen eine „Affinitäts-einheit“ oder „Valenz“, die Atome der zweiten Gruppe haben zwei Valenzen, u. s. f. Die Bindung gleichartiger, wie auch verschiedener

Atome erfolgt mittelst dieser Valenzen, so dass z. B. die Leistungsfähigkeit des Sauerstoffatoms in dieser Richtung zweimal so gross ist, als diejenige des Chloratoms, während der Kohlenstoff die vierfache Wasserstoffmenge binden kann, wie das Chlor.

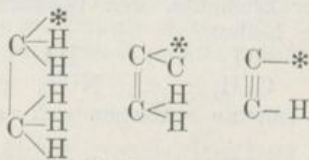
Man hat in der Ausnutzung dieser sehr einfachen Principien ein Mittel, an Stelle der empirischen Molecularformeln rationellere Formeln, die sogenannten „Constitutionsformeln“ zu setzen, aus denen namentlich für complicirtere Substanzen genetische Beziehungen und das Gesamtverhalten ungleich deutlicher sich ergeben, wie aus der einfachsten molecularen Formulirung. Dabei drückt man die Bindung der Atome gewöhnlich durch Bindestriche aus:



Aus der „Vierwerthigkeit“ des Kohlenstoffs und „Einwerthigkeit“ des Wasserstoffs erklärt sich nun sehr gut die Existenz der überaus zahlreichen Kohlenwasserstoffe, wenn man die weitere Hypothese aufstellt, dass die Kohlenstoffatome sich untereinander nicht nur mit einer, sondern auch mit zwei oder drei Valenzen verbinden können, z. B.



Die Theorie soll jedoch nicht nur das Vorhandene und das Mögliche erklären, sondern auch das nicht Mögliche voraussehen; ein Blick auf die Formeln:



zeigt, dass die vierwerthigen Kohlenstoffatome in den erfahrungsgemäss für sich nicht existenzfähigen Atomcomplexen C_2H , C_2H_3 , C_2H_5 nicht vollständig „gesättigt“ sind (was durch die Bindungsstriche —* angedeutet ist); wo derartige Atomgruppen bei chemischen Reactionen nun aber doch in Freiheit gesetzt werden würden — wie z. B. wenn man durch Natrium aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ das J-atom wegnimmt, die Gruppe C_2H_5 sich isoliren lassen sollte — da binden sich sofort zwei solche Gruppen mit den disponibeln Valenzen an einander, und man erhält die Verdoppelung C_4H_{10} , den „gesättigten“ Kohlenwasserstoff Butan, dessen Existenz mit der Werthigkeitslehre in Einklang steht.

Freilich erweist sich die Valenztheorie als nicht mehr anwendbar, sobald man das allerdings weite Gebiet der Wasserstoffverbindungen und ihrer Derivate an irgend einer Stelle auch nur mit einem Schritte verlässt. Es gilt das schon für die einfachsten Oxyde des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd CO und Kohlendioxyd CO_2 ; die Annahmen von der constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms und der Zweierwerthigkeit des Sauerstoffs sind mit der Existenz des Molecüls $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ nicht in Einklang zu bringen, während das Kohlendioxyd der Regel wieder gehorcht. Eine noch grössere Schwierigkeit bereitet u. a. die Erklärung der fünf Oxyde des Stickstoffs, des für die Geschichte des Gesetzes der multiplen Proportionen doch classischen Falls: hier trifft man auf das Stickoxyd $\text{N}=\text{O}$, und das Stickstoffperoxyd, das bei nur geringer Temperaturerhöhung aus Molecülen: $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ besteht. Die zur Erklärung der Constitution derartiger Substanzen beigezogene Hilfhypothese von der Existenz ungesättigter Verbindungen ist weiter nichts, als eine Verneinung des Grundprincips der constanten Werthigkeitslehre, welche die Schwierigkeit zwar anerkannte, aber nicht beseitigte und daher kaum mehr befürwortet wird.

Noch häufiger, wie auf „ungesättigte Verbindungen“ stiess man auf „übersättigte“, d. h. solche, in denen mit einem mehrwerthigen Atom mehr einwerthige Atome zu einem stabilen Molecularcomplex vereinigt sind, als dieses nach den Regeln der Valenztheorie verständlich erscheint. Lange Zeit discutirte Fälle der Art sind der Salmiak, NH_4Cl , und das Phosphorpentachlorid, PCl_5 ; im einen Falle erscheint das Stickstoffatom, im andern der Phosphor nicht mehr dreierwerthig, sondern fünfwerthig. Fast schien es jedoch, als könnte man hier die Schwierigkeit umgehen, indem man neben den „atomistischen Verbindungen“ im engeren Sinne der Valenztheorie noch „Molecularverbindungen“ annahm; diese, die Bedeutung der Valenzlehre freilich auch schon einschränkende Hilfhypothese schien nicht nur berechtigt, sondern auch geboten im Hinblick auf die Beobachtung, dass Salmiak und Phosphorpentachlorid sich beim Verdampfen dissociiren: für ersteren hat man: $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$, und für letzteres: $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Man betrachtete demgemäss den Salmiak als eine moleculare Anlagerung von NH_3 an HCl : $\boxed{\text{NH}_3} \boxed{\text{HCl}}$, und das Phosphorpentachlorid als eine ebensolche lockere Verbindung von PCl_3 mit Cl_2 : $\boxed{\text{PCl}_3} \boxed{\text{Cl}_2}$; die „Unfähigkeit, dampfförmige Molecüle zu bilden“, wurde als wesentliche Eigenschaft solcher „Molecularverbindungen“ hingestellt. Man übersah dabei zunächst, dass zahlreiche „unzweifelhaft atomistische“ Verbindungen sich gleichfalls „dissociiren“. Sodann dauerte es nicht lange, bis der exacte Nachweis geführt wurde, dass von den beiden genannten Körpern wenigstens das flüchtigere Pentachlorid, PCl_5 , unter günstigen Bedingungen ohne merkliche Dissociation in den Gaszustand übergeht. Im Phosphorpentafluorid, PF_5 , entdeckte man ferner eine bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Substanz, die durch ihre Existenz der zur Stützung der constanten Werthigkeitslehre aufgestellten Hilfhypothese von den „Molecularverbindungen“ direct widersprach. Durfte man das Jodtrichlorid, JCl_3 , wegen seines leichten

Zerfalls in Monochlorid, JCl , und Chlor, Cl_2 , auch als „Molecularverbindung“ gelten lassen, so war dies doch bei dem unzersetzt flüchtigen Jodpentafluorid, JF_5 , nicht wohl möglich. Da die Ausnahmen zuletzt fast ebenso häufig wurden als die regelrechten Fälle, konnte man diese begreiflicher Weise nicht mehr auf ein „Fundamentalgesetz“ zurückführen.

Um aber doch die zahlreichen und augenfälligen Analogien in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, welche bei den vergeblichen Versuchen einer allgemeinen Durchführung der constanten Valenzhypothese noch mehr zu Tage getreten waren als vorher, zusammenzufassen, und um auf eine unleugbar bequeme und nutzenbringende Formelsprache nicht verzichten zu müssen, nahm man seine Zuflucht zu der Annahme eines „Wechsels der Valenz“: der Stickstoff oder Phosphor könne je nach Umständen drei- oder fünfwerthig sein, der Schwefel zwei-, oder vier- oder sechswerthig u. s. w.; aber das „Warum“ wusste man nicht anzugeben, ein Anhalt zur sachgemässen Begrenzung des „Wechsels“ konnte vorerst nicht gefunden werden, und derselbe war daher nur eine einfache Negirung der constanten Valenzlehre.

Man sah sich damit für eine grosse Zahl der theoretisch wie praktisch bedeutenden Fälle wieder nahezu auf den rein empirischen Standpunkt des Dalton'schen Satzes von den multiplen Proportionen zurückgedrängt und verzweifelte mit Recht an der Möglichkeit, auf den Valenzbegriff allein eine wirklich umfassende Systematik auch für andere Elemente als den Kohlenstoff begründen zu können. An eine Prognose neuer Thatsachen innerhalb der anorganischen Chemie wurde daher kaum mehr gedacht.

Es darf als ein besonders günstiger Umstand für die stetige Entwicklung der Chemie bezeichnet werden, dass, fast noch bevor man diese theilweise negativen Ergebnisse als solche klar erkannt hatte, dasjenige, was die Valenzlehre vergeblich angestrebt hatte — ein natürliches chemisches System — sich in unverhofft einfacher und ungezwungener Form wie schon erwähnt auf die am besten und sichersten bekannte Fundamenteigenschaft der Elemente, auf das Atomgewicht, begründen liess.

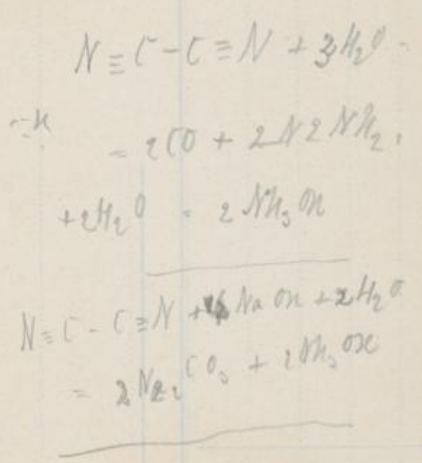
Fasst man die auf Wasserstoff als Einheit (S. 9) bezogenen Atomgewichte näher in's Auge, dann sieht man, dass viele derselben nahezu ganze Zahlen sind. Zu einer Zeit, wo die Genauigkeit dieser Bestimmungen noch keine sehr grosse war, suchte Prout (1815) die Ansicht zu vertheidigen, dass der Wasserstoff als Urmaterie zu betrachten sei, und durch seine Condensation alle übrigen Elemente gebildet würden. Auf Grund sehr sorgfältiger Arbeiten von Berzelius, Marignac, Stas und anderen Forschern muss man jedoch annehmen, dass allerdings für manche Elemente eine merkwürdig einfache Beziehung auf das Atomgewicht des Wasserstoffs zutrifft, das aber die Atomgewichte anderer Elemente von ganzen Zahlen mehr oder weniger abweichen.

Während so die Prout'sche Vermuthung als eine unsichere und nicht weiter verwertbare Hypothese erscheinen musste, wurden andererseits Zahlenbeziehungen von grossem Interesse zwischen den Atomgewichten solcher Grundstoffe beobachtet, die in chemischer Hinsicht Aehnlichkeit besitzen. Dabei kann man $O = 16.00$ setzen.

500 gr
 100 2,4 gr
 100 = 12 2,4

100 : 12 = 20 - x
 240
 120
 100 5
 250

20 gr 12° alcohol
 30
 50 gr in 5° d'alcohol

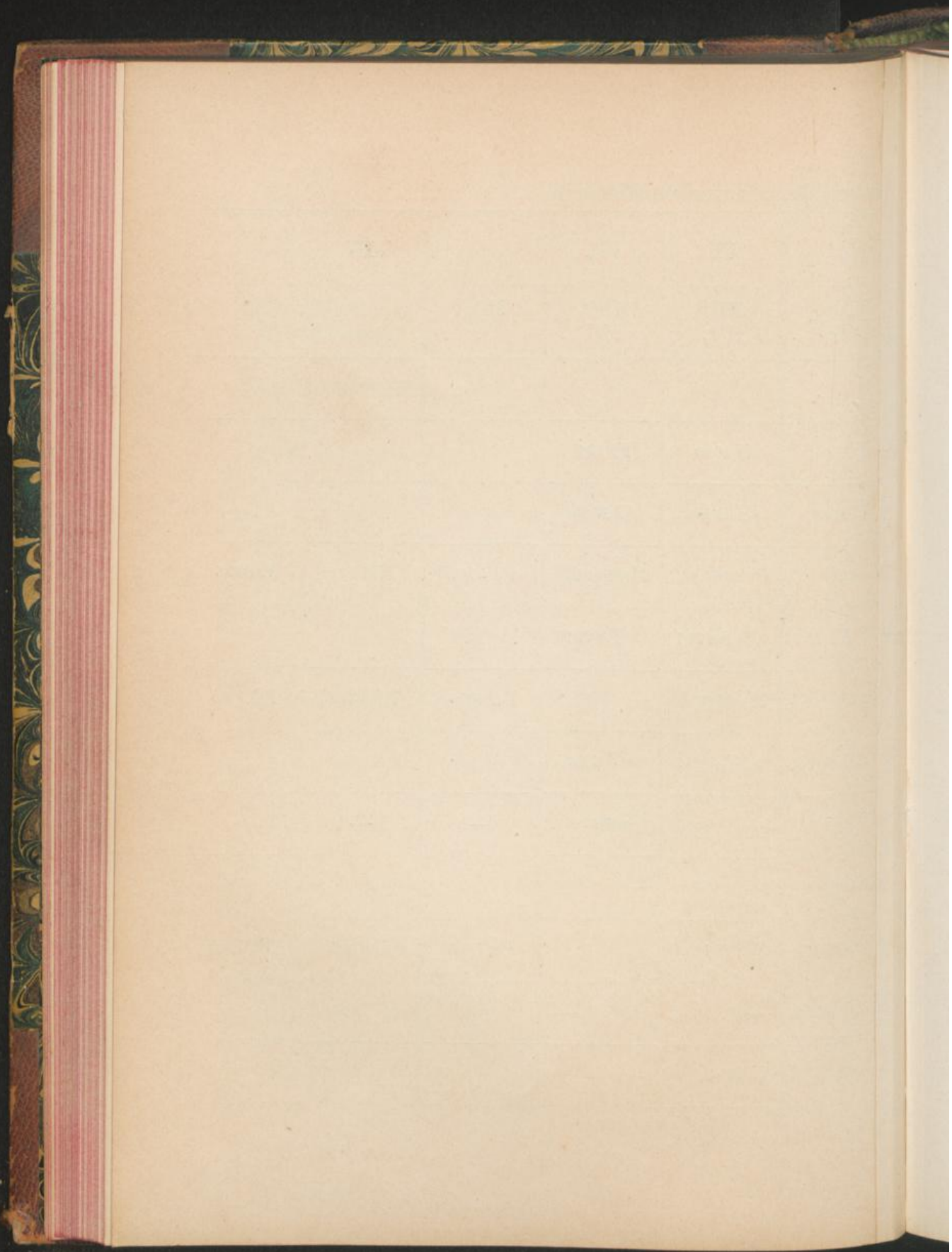


Natürliches oder periodisches System

Gruppen:	I.	II.	III.	IV.	
Höchste salzbildende Oxyde: Wasserstoffverbindungen:	M_2O	MO	M_2O_3	MO_2 MH_4	M
Periode 0. Reihe 0.	H 1.008				
Periode 1. Reihe 1.	Li 7.03	Be 9.05	B 10.94	C 12.00	N
Periode 2. Reihe 2.	Na 23.05	Mg 24.36	Al 27.11	Si 28.38	P
Periode 3. Reihe 3.	K 39.1	Ca 40.00	Sc 44	Ti 48.1	V 5
Reihe 4.	Cu 63.6	Zn 65.41	Ga 70.1	Ge 72.5	
Periode 4. Reihe 5.	Rb 85.4	Sr 87.62	Y 88.9	Zr 90.6	Nb
Reihe 6.	Ag 107.93	Cd 112.0	In 114.0	Sn 119.1	
Periode 5. Reihe 7.	Cs 133.0	Ba 137.43	La 138.3	Ce 140.3	(Di
Reihe 8.	—	—	—	—	Er
Reihe 9.	—	—	Yb 173	—	Ta
Reihe 10.	Au 197.2	Hg 200.3	Tl 204.2	Pb 206.91	
Periode 6. Reihe 11.	—	—	—	Th 232.5	—

nes System der chemischen Elemente.

	V.	VI.	VII.	VIII.		
	$M_2 O_5$ MH_3	MO_3 MH_2	$M_2 O_7$ MH	MO_4		
0	N 14.04	O 16.00	Fl 19.1			
8	P 31.03	S 32.05	Cl 35.45			
	V 51.2	Cr 52.14	Mn 54.94	Fe 56.02	Ni 58.9	Co 59.6
72.5	As 75.1	Se 79.1	Br 79.96			
	Nb 93.9	Mo 96.03	—	Ru 101.7	Rh 103.0	Pd 106.3
19.1	Sb 119.9	Te 125.3	J 126.85			
	(Di 142?)	—	(Sa 150?)	—	—	—
	Er 166	—	—			
	Ta 182.5	W 184.1	—	Os 190.8	Ir 193.0	Pt 194.8
6.91	Bi 208.9	—	—			
	—	U 239.4	—			



Durchgehends zeigt sich eine Differenz von etwa 16 Einheiten für die relativen Gewichte von Atomen mit ähnlichem chemischen Verhalten:

Atg.	Atg.	Atg.	Atg.	Atg.	Atg.	Atg.	Atg.
Fluor 19	Sauerstoff 16	Stickstoff 14	Kohlenstoff 12	Bor 11	Beryllium 9	Lithium 7	
Chlor 35·4	Schwefel 32	Phosphor 31	Silicium 28	Aluminium 27	Magnesium 24	Natrium 23	

In mehreren Gruppen verwandter Elemente, die Döbereiner 1829 als „Triaden“ bezeichnete, tritt annähernd der dreifache Betrag der Differenzzahl 16 zu Tage, wenn man die Atomgewichte vergleicht:

Atg.	Diff.	Atg.	Diff.	Atg.	Diff.
Chlor 35·45		Schwefel 32		Phosphor 31	
>	44·51	>	47	>	44
Brom 79·96		Selen 79		Arsen 75	
>	46·90	>	46	>	45
Jod 126·86		Tellur 125		Antimon 120	
					u. s. w.

Sobald man in sicherer Weise gelernt hatte, Atom- und Aequivalentgewichte zu unterscheiden und die Atomgewichte in einheitlicher Weise unter Ausnutzung der physikalischen Hilfsmethoden (S. 90) festgestellt worden waren, konnte der enge Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Eigenschaften der Elemente nicht lange übersehen werden. Das von Dulong und Petit entdeckte Gesetz zeigte bereits, dass die Wärmecapazität der Elemente in starrem Zustande eine Function des Atomgewichts ist. Viele andere Eigenschaften der Elemente, soweit man die Sache überhaupt verfolgt hat, stehen gleichfalls in engster Beziehung zum Atomgewicht, sie sind periodische Functionen desselben. Man nimmt diese Regelmässigkeiten sofort wahr, wenn man die Elemente nach aufsteigendem Atomgewicht ordnet, wie es seit etwa 1862 (durch Chancourtois und unabhängig davon 1864 durch Newlands, deren interessante Speculationen jedoch jahrelang nahezu unbeachtet blieben) in ganz bestimmter Weise aber seit 1869 durch Mendelejeff, L. Meyer und viele Andere geschah.

Periodisches System der chemischen Elemente.

1. H															
1															
2. Li Be B C N O Fl															
7 9·1 11 12 14 16 19															
3. Na Mg Al Si P S Cl															
23 24·3 27 28·4 31 32 35·4															
4. K Ca Sc Ti V Cr Mn, Fe Ni Co, Cu Zn Ga Ge As Se Br															
39 40 44 48 51 52 55 56 58·9 59·6 63·6 65·4 70 72·5 75 79 79·86															
5. Rb Sr Y Zr Nb Mo —, Ru Rh Pd, Ag Cd In Sn Sb Te I															
85·4 87·6 89 90·6 94 96 101·7 103 106·3 107·93 112 114 119·1 119·9 125 126·85															
6. Cs Ba La Ce? Di — ?Sa, — — —,															
133 137·4 138·3 140 142 150															
" — — — — Er — —,															
166															
" — — Yb — Ta W —, Os Ir Pt, Au Hg Tl Pb Bi — —															
173 182·5 184·1 190·8 193 194·8 197·2 200·3 204·2 206·9 208·9															
7. — — — Th — U															
232·5 239·4															

Es zeigen sich in der vorstehenden Tabelle siebengliedrige Reihen von Elementen, deren correspondirende Glieder die grösste Aehnlichkeit mit einander aufweisen. Der Wasserstoff bildet dabei eine Reihe für sich, indem es keine anderen Elemente mit annähernd gleichem Atomgewicht gibt; nichtsdestoweniger fügt sich derselbe dem natürlichen System in einfacher Weise an, wenn man ihn an die Spitze stellt.

In dieser Art geschrieben, besteht das System aus Horizontalreihen oder Perioden von wachsender Grösse, deren jede für sich als abgeschlossenes Ganzes erscheint; an den isolirt dastehenden Wasserstoff schliessen sich zwei aus je 7 Gliedern bestehende Perioden an, und hierauf folgen zwei weitere mit je 17 Elementen. Die Periode 6 ist nur sehr unvollständig bekannt, scheint aber aus obigen drei Reihen zu bestehen; von der Periode 7 kennt man bis jetzt überhaupt nur zwei Elemente, das Thorium und Uran. Die einzelnen Perioden beginnen mit einem elektropositiven Alkalimetall, an das sich ein alkalisches Erdmetall anreicht; rechts befinden sich die elektronegativen Halogenatome und die elektronegativen Atome der Sauerstoff-Schwefelgruppe. Thatsächlich zeigen alle siebengliedrigen Abschnitte für sich eine gewisse Aehnlichkeit mit dem ersten Versuch eines alle Elemente umfassenden Systems der elektrochemischen Reihe der Elemente und ihrer stärksten Oxyde, für welche Berzelius 1818 eine ungefähre Aufeinanderfolge vorschlug, deren Anfang- und Endglieder die elektronegativsten resp. elektropositivsten waren, während in der Mitte die indifferenten Uebergangsglieder ihren Platz fanden, über deren Stellung naturgemäss die grösste Unsicherheit herrschte:

— O, S, N, Cl, Fl, P, Se, As, Al, Y, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K +

Angeregt durch die vorausgegangenen bedeutenden Entdeckungen Davy's (Isolirung der Alkalimetalle mittelst Elektrolyse der Alkalien) und dessen sich daran anknüpfende Speculationen, nahm Berzelius an, dass die Affinität der chemischen Grundstoffe zu einander auf der elektrischen Polarität ihrer Atome beruhe. Während viele Atome in Folge des Vorwiegens der Elektricität am einen der beiden Pole elektropositiv sind, erscheinen andere aus ganz entsprechendem Grunde elektronegat. Im Augenblick ihrer Verbindung lagern sich die Atome mit den entgegengesetzt elektrischen und sich deshalb anziehenden Polen an einander an. Indem sich die freien Elektricitäten neutralisiren, wird hierbei Wärme und Licht entwickelt. Für das Zustandekommen chemischer Reactionen ist die flüssige oder gasförmige Beschaffenheit mindestens einer der in Wechselwirkung tretenden Substanzen erforderlich, damit die Atome des einen Elements ihre Pole ungehindert gegen die entgegengesetzten Pole des andern Elements richten können. In der vorstehenden „Spannungsreihe“ sind die Elemente nun so aufgeführt, dass jedes einzelne derselben — oder dessen stärkstes Oxyd elektropositiver ist, als sämmtliche vorhergehenden. Je grösser der Unterschied in der Stärke der Polarität zweier verschiedener Atome ist, um so grösser ist auch deren Vereinigungsbestreben. Dasselbe erweist sich indessen keineswegs als ein unter allen Bedingungen constantes, sondern ist von den Umständen, welche die an den Polen

aufgehäuften Elektricitätsmengen ändern, abhängig. Besonders durch Erhöhung der Temperatur erfährt es oft eine Steigerung (Sauerstoff und Schwefel), während bisweilen die umgekehrte Erscheinung eintritt; die einzelnen Glieder der Spannungsreihe nehmen demgemäss mit wechselnder Temperatur eine verschiedene Stellung zu einander ein. Aus diesen Annahmen folgt die weitere, „dass jeder zusammengesetzte Körper, welches auch die Anzahl seiner Bestandtheile sein mag, in zwei Theile getrennt werden kann, wovon der eine positiv, der andere negativ elektrisch ist.“ Die (wasserfreie) Schwefelsäure, SO_3 , besteht aus Schwefel und Sauerstoff, das (wasserfreie) Natron, Na_2O , aus Natrium und Sauerstoff; das schwefelsaure Natron, SO_4Na_2 , darf man sich jedoch nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium zusammengesetzt denken — vielmehr besteht dasselbe aus wasserfreier Schwefelsäure, SO_3 , und Natriumoxyd, Na_2O , als „näheren Bestandtheilen“ $\text{SO}_3\text{Na}_2\text{O}$.

Dergestalt nahm Berzelius in den chemischen Verbindungen dualistische Gliederung an. Obwohl sich sein System nicht nach allen Seiten als lebensfähig erwiesen hat, zeigte es sich doch für die anorganische Chemie sehr fördernd, indem es zahlreiche Analogien deutlich hervortreten liess. Aus ihrer führenden Stellung musste diese Theorie freilich zurückweichen, als sie nicht im Stande war, Deutung und Prognose für die auf dem Gebiete der Kohlenstoffchemie sich immer mehr anhäufenden Thatsachen, insbesondere die Substitutionserscheinungen zu liefern. Leitend für die Experimentalchemie wurde nach 1840 allmählich die Substitutions-, sowie die aus dieser abgeleitete constante Werthigkeitstheorie; was das dualistische System für die Kohlenstoffverbindungen nicht vermochte, gelang dieser mit Leichtigkeit.

Frei von Einseitigkeit erwies sich die letztere aber auch nicht (s. o.), und so ist das periodische System als eine naturgemässe Verschmelzung hervortretender Gesichtspunkte der beiden wichtigsten Specialtheorien des Jahrhunderts in hohem Grade bedeutsam. Diese Vereinigung älterer, verdienstvoller Anschauungsweisen ist jedoch keineswegs die einzige Leistung der neueren Systematik. Vor allem ergibt sich aus derselben die Einheit der Materie zu vollster Evidenz; indem die Ursachen des Systems sich aber noch in Dunkel hüllen, deutet sein Vorhandensein die Natur mancher wichtiger Probleme einstweilen nur von Ferne an, ist indessen schon dadurch die Ursache sachlicherer Behandlung verschiedener Tagesfragen geworden, die an und für sich gewiss nicht unwichtig, in ihrer Tragweite vorher doch überschätzt werden konnten.

Soweit man die physikalischen Eigenschaften der Elemente näher untersucht hat, steht deren Zusammenhang mit dem Atomgewicht ausser Zweifel; dieselben sind Functionen (d. h. abhängig von der Grösse) des Atomgewichts. Das oben erwähnte Gesetz von Dulong und Petit — abgesehen von den Unregelmässigkeiten, wie sie die Elemente zeigen, deren Atomgewicht kleiner ist als 40, deren specifisches Gewicht aber grösser ist als 1.5 (besonders Kohlenstoff, Silicium, Bor, Aluminium, Beryllium, Magnesium, Phosphor, Schwefel) — erscheint als einfache Function des Atomgewichts. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle hat man jedoch mit periodischen Functionen zu thun.

Vor allem ist das der Fall für die Dichtigkeit der Elemente (das specif. Gewicht, bezogen auf Wasser als Einheit) im starren Zustande, indem dieselbe mit wachsendem Atomgewicht periodisch zu- und abnimmt:

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	(flüssig)									
Specifische Gewichte:	0.97	1.75	2.67	2.49	2.34	2.07	1.38										
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn, Fe	Ni	Co,	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	(flüssig)
	0.86	1.58	3.8		5.5	6.8	7.4	7.84	8.9	8.5	8.94	7.2	5.96	5.50	5.73	4.5	3.19

Man übersieht diese Periodicität am deutlichsten, wenn man die relativen Räume oder Volume, welche von den Atomen der einzelnen Elemente erfüllt werden, zur Anschauung bringt. Die Werthe dieser relativen Räume, die Atomvolumen, werden um so kleiner, je mehr Atome eines Elements sich in der Raumeinheit befinden, und man erhält sie daher bei der Division des Atomgewichts durch das specifische Gewicht: Lithium z. B. hat das Atomgewicht 7.03, das specifische Gewicht 0.59 und mithin das Atomvolum $\frac{7.03}{0.59} = 11.9$, Kohlenstoff hat das Atomgewicht 12, als Diamant das specifische Gewicht 3.6 und mithin das Atomvolum $\frac{12}{3.6} = 3.3$. Wie Lothar Meyer zuerst gezeigt hat, befinden sich die relativen Volume der Atome (im festen Zustande der Elemente) in periodischer Abhängigkeit vom Atomgewicht: in der Mitte der einzelnen Perioden sind sie stets am kleinsten, während sie nach den beiden Seiten derselben bedeutend zunehmen. Beistehend sind diejenigen Werthe der Atomvolumen, welche sich aus den jetzt angenommenen Beträgen der Atomgewichte und der Dichtigkeiten ergeben, unter die einzelnen Atomsymbole eingetragen; jedenfalls sehr klein, aber noch ganz unsicher, ist das Atomvolum des Wasserstoffs im festen Zustande, welches in der Tabelle fehlt.

Periodisches Fallen und Steigen der Atomvolumen.

	Li	Be	B	C	N	O	Fl									
	11.9	5.5	4.1	3.3	?	?	?									
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl									
	23.7	13.9	10.1	11.4	13.2	15.5	?									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn, Fe	Ni	Co,	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
45.2	25.3	11.6	?	9.3	7.6	6.9	7.1	6.6	7.0	7.1	9.5	11.7	13.2	13.1	16.5	?
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd,	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
56.2	35	?	21.7	13.3	11.1	—	8.3	8.5	9.0	10.3	13.0	15.4	16.3	17.7	19.6	25.6
Cs	Ba	La	Ce	Di	—	Sa,	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70.7	36.7	?	20.9	21.7	?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	Er	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
				?												
—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt,	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—
		?		?	9.6	—	8.4	8.6	9.0	10.2	13.9	17.1	18.1	21.2		
—	—	—	Th	—	Ur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			21.1		12.8											

Die relativ kleinen Atomvolumen in der Mitte der einzelnen Perioden sind die Folge der starken gegenseitigen Anziehung der Elementaratome; die betreffenden Elemente haben daher einen sehr hohen Schmelzpunkt, oder sind wie der Kohlenstoff, bei dem über-

haupt die Anziehungskraft der gleichartigen Atome ihren höchsten Grad zu erreichen erscheint, kaum schmelzbar. Aus demselben Grunde kann man diese Elemente nur äusserst schwierig verflüchtigen. Umgekehrt lassen sich die Moleküle der Elemente mit grossem Atomvolum durch den Einfluss der Wärme unschwer trennen: derartige Elemente sind daher entweder bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig oder flüssig (Fl, Cl, Br), oder erweisen sich doch als leicht schmelzbar (Cs, Rb, K, Na) und verhältnissmässig leicht flüchtig. Die praktisch wichtige Eigenschaft der metallischen Dehnbarkeit steht in nahem Zusammenhange mit dem Atomvolum: dehnbar sind nur solche Elemente (jedoch nicht alle), deren Atomvolum ein Maximum (Na, K) oder Minimum (Fe) ist, und solche, welche im System unmittelbar auf diese folgen (Mg, Co, Ni, Cu); die Krystallform dieser dehnbaren metallischen Elemente ist durchweg regulär. Regulär krystallisiren auch die ein Minimum des Atomvolums zeigenden nicht metallischen Elemente C (Diamant), Si, P (farblos). Die flüchtigen, mehr oder weniger spröden nicht metallischen Elemente mit successive wiederum wachsendem Atomvolum krystallisiren dagegen nicht mehr im regulären System. Auch die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Elemente zeigen sich, soweit man dieselben näher kennt, abhängig von Atomgewicht.

Zahlreiche für den Chemiker in erster Linie bedeutsame Analogien — sowohl die Gegensätze zwischen den elektropositiven Metallen und den elektronegativen Nichtmetallen, wie auch die Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung, welche man mit Hilfe der Werthigkeitstheorie zu deuten gesucht hat — treten mit überraschender Schärfe hervor, sobald man die ganze Folge der bekannten chemischen Elemente nach zunehmenden Atomgewichten in Reihen von je 7 Gliedern über einander setzt. Dabei muss man den Wasserstoff (als kleinste „Periode“ mit einer „Reihe“ der folgenden Elemente gleichbedeutend) allein schreiben; ferner schliessen sich dann, obwohl in besonderen Seitengruppen, doch in unverkennbar systematischer Weise, einige „Triaden“ unter sich ähnlicher Elemente an (Fe, Ni, Co; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt).

Wie man aus der Tabelle sieht, zerfallen die Elemente bei dieser Anordnung in 8 vertical stehende Hauptgruppen, innerhalb deren man bei näherem Zusehen die Untergruppen wahrnimmt, welche sich auch aus der obigen Schreibung (S. 121) des periodischen Systems bei Eintheilung in Verticalcolonnen ergeben. In Gruppe I findet man Lithium und Natrium, sowie die übrigen einwerthigen Alkalimetalle, und daran angeschlossen die Gruppe des Kupfers, Silbers und Goldes, den ersteren verwandt durch die allgemeine Formel der elektropositiven, salzbildenden Oxyde M_2O , den Isomorphismus mancher Salze mit denjenigen des Natriums, und viele andere Beziehungen; die Unterschiede werden besonders durch starke Abweichung des specifischen Gewichts und das im letzteren Falle ungleich kleinere Atomvolum (s. o.) bedingt. Gruppe II enthält die Metalle der Magnesium- und Calciumgruppe, die einen minder elektropositiven Charakter haben, wie diejenigen der ersten Gruppe und durchweg zweiwerthig erscheinen. In Gruppe III sind die dreiverthigen Metalle vereinigt, welche Sesquioxyde von schwach basischem Charakter bilden; die Untergruppe des Aluminiums, Galliums

und Indiums besitzt die Fähigkeit der Alaunbildung. Auch die Glieder der Gruppe IV, mit dem Kohlenstoff und Silicium an der Spitze, theilen sich deutlich in Untergruppen. In der Verticalcolumnne V findet man, angereicht an Stickstoff und Phosphor, die in ihrem Verhalten so ähnlichen Elemente Arsen, Antimon, Wismuth und die verwandte Untergruppe des Vanadiums; in dieser und den folgenden Gruppen nimmt die Fähigkeit der einzelnen Atome Wasserstoff zu binden stetig ab, während die Werthigkeit dem Sauerstoff gegenüber wächst. Sauerstoff und Schwefel sind die Anfangsglieder von Gruppe VI, an welche sich Selen und Tellur eng anschliessen, während Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran eine den genannten Elementen in vielfacher Beziehung verwandte Untergruppe für sich bilden. Die wichtigen Halogene bilden Gruppe VII; bei aller Verschiedenheit in den Eigenschaften schliesst sich denselben das durch sein Atomgewicht in diese Gruppe verwiesene Mangan durch die Zusammensetzung und Krystallform der Permanganate enge an. Die in eigenartiger Weise abgesonderte Gruppe VIII enthält die so ähnlichen Eisenmetalle (Eisen, Kobalt, Nickel) und die durch ihr gesammtes Verhalten einander sehr nahe stehenden Platinmetalle.

Aehnlichkeiten aller Art findet man im System jedoch nicht nur für die vertical über einander stehenden Elemente, sondern auch für die nebeneinander stehenden; benachbart sind beispielsweise Cadmium, Indium und Zinn, sowie Thallium und Blei u. s. w. Man kann sagen, dass das Allgemeinverhalten zweier Elemente um so verschiedener ist, je weiter dieselben im natürlichen System von einander entfernt sind; damit kommt man wieder auf das Berzelius'sche Princip zurück, auf den Gegensatz von elektropositiv und elektronegativ. Caesium, Rubidium und Kalium gelten als die elektropositivsten Elemente; Fluor, Chlor und Brom als die elektronegativsten. Einen ähnlichen Gegensatz, obwohl bereits in geringerem Grade, trifft man zwischen Sauerstoff, Schwefel und Selen einerseits und Calcium, Strontium und Baryum andererseits.

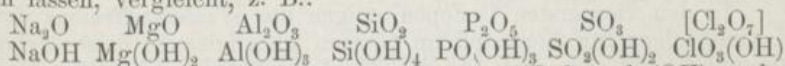
In den verticalen Untergruppen wird der Charakter der einzelnen Glieder mit wachsendem Atomgewicht immer elektropositiver; das Caesium übertrifft daher in dieser Hinsicht das Rubidium und Kalium, und noch weit mehr das Natrium und Lithium; desgleichen sind Jod und Brom viel weniger elektronegativ, als Chlor und Fluor. Dergestalt beobachtet man einen allmählichen Uebergang zwischen elektropositiven, metallischen Elementen einerseits und elektronegativen, nichtmetallischen andererseits. Nach der Mitte des Systems zu ist das sogar in den einzelnen Gruppen der Fall: während Stickstoff und Phosphor noch zu den ausgesprochensten Nichtmetallen gehören, besitzen Antimon und Wismuth bereits vorwiegend metallischen Charakter. Die frühere scharfe Unterscheidung zwischen „Metallen“ und „Nichtmetallen“ (weniger gut „Metalloïden“) ist somit als Classificationsprincip der Elemente von nur noch geringer Brauchbarkeit, obwohl man im einzelnen Falle bei der näheren Beschreibung eines Elements sehr gut von dessen mehr oder weniger elektropositivem, basenbildenden Verhalten, seiner metallischen Dehnbarkeit etc. sprechen kann; ebenso ist es von Bedeutung, festzustellen, dass ein Element spröde ist, ein nichtmetallisches Aussehen und elektronegative, säurebildende Eigenschaften hat.

Noch schärfer wie in den Verticalgruppen tritt der Gegensatz von elektropositiv und elektronegativ in den Horizontalreihen des Systems hervor; in jeder dieser Reihen hat man ein für sich abgerundetes elektrochemisches System vor sich, ganz im Sinne des grossen schwedischen Forschers. In den beiden kleinen Perioden (Reihe 1 und 2) zeigt sich diese Erscheinung am abgeschlossensten. Vollkommener noch wie in Reihe 1 — mit überwiegend elektronegativem Charakter der Elemente von kleinem Atomgewicht — hat man den Uebergang von elektropositiven zu elektronegativen Elementen in Reihe 2, vom Natrium bis zum Chlor; neben der Kenntniss der vier Organogene: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff ist daher das Studium der Glieder dieser Periode die sichere Basis, auf welche sich das übrige weiterbauen lässt. —

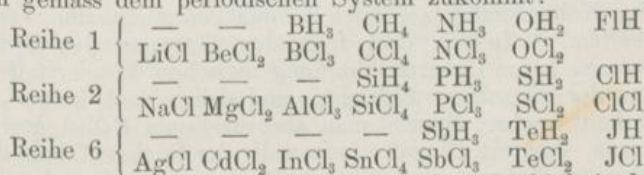
Allen diesen Beziehungen liegt das Gesetz zu Grunde, dass die Eigenschaften der Elemente eine Function der Atomgewichte sind.

Das periodische System der Elemente ordnet als ein natürliches System nicht nur die Grundstoffe nach ihren Eigenschaften, sondern führt auch in gleich einfacher Weise zur Classification von deren ähnlichen Verbindungen; vor allem der Oxyde, dann der Chloride, Wasserstoffverbindungen u. s. w. Es beruht dieses darauf, dass auch die „Werthigkeit“ oder „Valenz“ der Elementaratome, in den verschiedensten Formen ihres Auftretens, deutlich als eine periodische Function des Atomgewichts erscheint. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, steigert sich die Fähigkeit der Atome, Sauerstoff zu binden, ganz regelmässig von Gruppe I bis Gruppe VIII. Im Sinne der Valenztheorie pflegt man zu sagen: die Elementaratome von Gruppe I sind einwerthig; diejenigen von Gruppe VII sind siebenwerthig. Die so entstehenden höchsten salzbildenden Oxyde haben basischen Charakter für die elektropositiven, metallischen Elemente und sauren Charakter für die elektronegativen, nichtmetallischen Elemente.

Eine eigenthümliche Gesetzmässigkeit tritt zu Tage, wenn man die Oxyde mit den beständigen Oxydhydraten, welche sich aus ihnen darstellen lassen, vergleicht, z. B.:

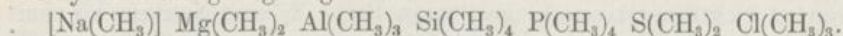


Die Zahl der in den Oxydhydraten enthaltenen Hydroxyle (OH) wächst von 1 bis 4, um dann wieder bis 1 abzunehmen. Eine ganz entsprechende Beobachtung macht man an den Wasserstoff- und Chlorverbindungen, wie die Werthigkeitstheorie dieselben ihren Betrachtungen zu Grunde legte, wenn man sie in der Reihenfolge mit einander vergleicht, welche ihnen gemäss dem periodischen System zukommt:



In den vorstehenden Reihen steigt die Werthigkeit der Elementaratome gegen Wasserstoff und Chlor von den Seiten nach der Mitte, bis zur Vierwerthigkeit. Der Begriff der Werthigkeit genügt indessen

keineswegs, um die Existenz oder die Eigenschaften auch nur der einfachsten Verbindungen vorauszusagen: indem man beispielsweise leicht flüchtige Wasserstoffverbindungen nur für die nichtmetallischen Elemente kennt. Da auch die Chloride der Metalle theilweise nicht oder nur schwer flüchtig sind, so ist es für die Kenntniss der Werthigkeit dieser letzteren Elemente von Interesse, dass den obigen entsprechende Regelmässigkeiten auch von den in fast vollständiger Reihenfolge dargestellten Methylverbindungen gezeigt werden:



Die Wasserstoff- und Methylverbindungen gehorchen den Regeln der constanten Valenzhypothese. Keineswegs ist dieses aber der Fall für die Chloride; man kennt z. B. ausser obigen Chloriden noch diejenigen PCl_5 , SbCl_5 , SCl_4 , TeCl_4 ; ferner kennt man Fluoride wie PF_5 , JF_5 u. s. f. In die gleiche Kategorie von Substanzen, die sich durch die Valenztheorie nicht ohne gezwungene Hilfhypothesen deuten lassen, gehören auch NH_4Cl , PH_4J (Phosphoniumjodid) u. s. f. Für diese Verbindungen der Elemente aus Gruppe V, VI und VII mit elektronegativen Elementen nimmt man dasselbe Bestreben zur Erreichung einer Maximalvalenz wahr, wie das nach der Tabelle namentlich für die Oxyde der Fall ist. Wie in der Reihe der Stickoxyde: N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , die an sich, sowie durch das von Dalton an ihr entdeckte Gesetz der multiplen Proportionen von hohem Interesse ist — können auch in anderen Fällen unter geeigneten Bedingungen, ausser den höchsten Oxyden oder Chloriden, noch die weniger mit Sauerstoff oder Chlor gesättigten Verbindungen dargestellt werden. Die Gesetzmässigkeit, welche das natürliche System in diese längst bekannten Beziehungen bringt — deren periodisches Auftreten — ist bis jetzt ebenso wenig erklärt, wie das System selbst, und scheint auch nicht immer die letzte Grenze des Möglichen zu sein, erleichtert jedoch den Ueberblick über das Vorhandene sehr.

In den vier ersten Gruppen steigen die Wasserstoffvalenz und die Maximalvalenz für Sauerstoff im Ganzen gleichmässig; diese Uebereinstimmung zeigt sich auch für das Kohlenstoffatom und ist die Ursache von der ausserordentlichen Brauchbarkeit der Valenzhypothese im Gebiet der organischen Chemie. Mag man die Kohlenstoffverbindungen vom Kohlendioxyd CO_2 oder vom Methan CH_4 ableiten, stets geht man vom vierwerthigen Kohlenstoffatom aus und kann dieses unter Anwendung einfacher Hilfhypothesen, z. B. von der doppelten und dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, auch in den complicirtesten Verbindungen beibehalten. — In den drei folgenden Gruppen des Systems findet man dagegen keine Uebereinstimmung zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffvalenz der einzelnen Elemente, und daher auch keine „constante Werthigkeit“ mehr. Spricht man aber in diesen Fällen gewohnheitsmässig davon, dass ein Element, wie z. B. der Stickstoff, bald drei-, bald fünfwerthig erscheine, so ist dieses eben nur eine Umschreibung von einstweilen noch nicht genügend erklärten Thatsachen. Jedenfalls wird aber, wie schon bemerkt, das Gesetz der multiplen Proportionen durch das periodische System in einen leicht übersichtlichen Rahmen

gebracht und dadurch der Möglichkeit seiner deductiven Behandlung wesentlich genähert.

Wenn es schon ein grosser Vortheil des periodischen Systems ist, dass sich in ihm die älteren, manchmal anscheinend unversöhnlichen Ansichten in überraschend einfacher Weise verschmolzen finden, so ist ihm als ein weiteres, kaum geringeres Verdienst anzurechnen, dass es den bereits vorhandenen Probleme neue von nicht geringerer Tragweite beigelegt und bereits bis zu einem gewissen Grade gelöst hat.

Während man früher ebenso viele Arten von Materie annehmen musste, als man chemische Elemente kannte, und das Atomgewicht daher als das Ergebniss unbekannter, vielleicht zufälliger Ursachen erschien, bietet das periodische System eine scharfe Controle für die Richtigkeit der Atomgewichtsbestimmungen, ungleich zuverlässiger wie die oben besprochenen älteren Hilfsmittel der Dampfdichtebestimmung, der Wärmecapacität und des Isomorphismus. Steht ein Element im System in Folge seines Atomgewichts nicht an derjenigen Stelle, an die es durch sein gesamtes chemisches und physikalisches Verhalten gewiesen wird, so liegt damit ein hinlänglicher Grund vor, die Genauigkeit seiner Atomgewichtsbestimmung zu bezweifeln und dieselbe einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Thatsächlich hat man derart eine Reihe von älteren Atomgewichten ändern müssen: Beryllium altes Atomgewicht 13.6 — neues 9.05; Indium früher 75.6 — jetzt 114.0; Uran früher 120 — jetzt 239.4; Tellur früher 128 — jetzt 125.3 u. s. w.

Von weiteren neuen Problemen, wie sie das periodische System gestellt hat, sei hier nur die Voraussagung noch unbekannter Elemente erwähnt; dieselbe wurde zuerst von Mendelejeff 1869 auf Grund der damals im System vorhandenen Lücken ausgeführt. Es darf als ein glänzender Erfolg des chemischen Wissens bezeichnet werden, dass drei derartige Lücken genau der Erwartung entsprechend durch die Aufindung des Galliums (1875), Scandiums (1879) und Germaniums (1885) ausgefüllt worden sind. Weit weniger vollständig ist die folgende grosse Periode 5, in welcher die zum Theil noch nicht rein dargestellten und noch nicht genügend untersuchten Elemente, wie Didym, Samarium und Erbium, ferner Terbium, Philippium, Decipium, Holmium, Thulium etc. nach ausreichender Individualisirung ihren Platz finden werden.

Neuerdings wird auch die Aufnahme der neu beobachteten indifferenten Gase, des Argons und Heliums in das System discutirt; während die anfänglichen Zweifel an deren elementarer Natur — abgesehen von der wahrscheinlich complexen Beschaffenheit des Heliums — bedeutend geringer geworden sind, herrscht aber noch völlige Unsicherheit über die Grösse ihres Atomgewichts.

Wohl darf man es als einen Hauptvorzug des periodischen Systems betrachten, dass es zwar alle seine Vorgänger umfasst oder berücksichtigt, aber dabei anspruchsloser auftritt, als jeder einzelne derselben. Dabei lässt es die weitesten Ausblicke thun und legt mehr neue Fragen und Probleme vor, als dieses bei irgend einer der älteren Theorien der Fall war.

Gruppe VIIb. Halogene.

5. Fluor.

Fl = 19.1.

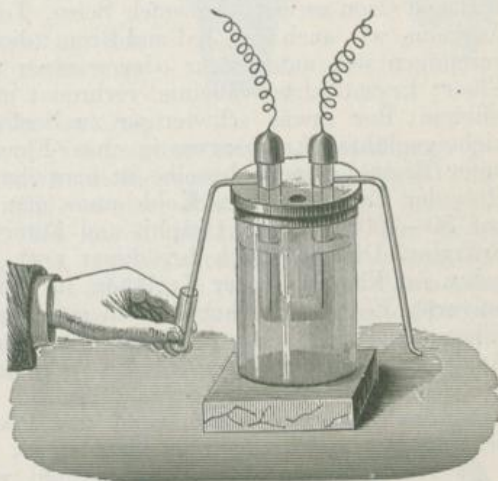
Das Fluor ist ein gasförmiger Körper von einer chemischen Energie, welche diejenige aller anderen Elemente übertrifft und findet sich daher in der Natur nicht in freiem Zustande. Seine reichlichsten Vorkommnisse sind das Fluorecalcium CaFl_2 , das als Flussspath schöne, farblose, häufig auch durch fremde Beimengungen gefärbte Krystalle des regulären Systems, Würfel mit verschiedenen Combinationen, bildet; sodann in Grönland befindliche grosse Lager von Natriumaluminiumfluorid oder Kryolith $\text{AlFl}_3 \cdot 3\text{NaFl}$; das Fluor bildet ferner einen Bestandtheil verschiedener Phosphate und Silicate, ist in manchen Mineralwassern, Pflanzenaschen, den Knochen u. s. w. angetroffen worden; es gehört überhaupt zu den sehr verbreiteten Elementen.

Der Flussspath schmilzt in starker Glühhitze und dient als Flussmittel bei metallurgischen Processen; schon vor geraumer Zeit (15. Jahrh.) wurde er zu den „Flüssen“ gerechnet, Steinen, deren Farbe von einem Metallgehalt herrühre. Die aus ihm durch Schwefelsäure entbundene „Flusssäure“ FlH wurde auf Grund der Arbeiten Davy's über Chlor und Chlorwasserstoff zuerst

von Ampère 1810 als eine dem Chlorwasserstoff analoge Wasserstoffsäure betrachtet und in ihr ein dem Chlor ähnliches Element, das Fluor (von fluo, fließen) angenommen. Versuche zur Isolirung dieses Elements sind jedoch bis in die neueste Zeit an seiner ausserordentlichen Verwandtschaft zu anderen Substanzen gescheitert, indem es fast alle Gefässe angreift, sobald man es in gasförmigem Zustande abgeschieden hat.

Erst 1886 gelang es Moissan, das Fluor durch Elektrolyse des durch Fluorkalium für den galvanischen Strom leitend gemachten, vollkommen wasserfreien Fluorwasserstoffs, FlH , zu isoliren. Der Zersetzungsprocess des FlH wird in einem durch flüssiges Chlormethyl stark abgekühlten U-rohr aus Platin mittelst 20 grosser Bunsenelemente vorgenommen (vgl. Fig. 44, wo das U-förmige Platinrohr der Deutlichkeit halber durchsichtig gezeichnet ist). Das U-rohr trägt an seinen beiden

Fig. 44.



oberen Enden Gasentbindungsröhren und seine zwei Schenkel haben Verschlüsse aus Flussspath, durch welche die leitenden Platindrähte hindurchgeführt sind; der positive Pol besteht aus Platiniridium mit 10 Procent Iridium. An letzterem entwickelt sich das Fluor als schwach gelblichgrünes, an trockener Luft nicht rauchendes Gas, von höchst unangenehmem Geruch, der einigermassen an den der unterchlorigen Säure erinnert. Von FIH durch Ueberleiten über festes Fluornatrium befreit, hat das Gas die Dichte 1.26 (ber. 1.31 für F_2). Auf elektrolytischem Wege gewonnenes Fluor wurde zunächst durch Abkühlung auf -80° von FIH ganz befreit und sodann, durch im verdünnten Raume siedenden Sauerstoff auf ca. -185° abgekühlt; bei dieser Temperatur condensirt sich das Fluor zu einer hellgelben Flüssigkeit. Das Glas greift es bei dieser Kälte nicht mehr an und hat auch sonst seine Reactionsfähigkeit grösstentheils eingebüsst.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Fluor schon im Dunkeln sehr energisch zu Fluorwasserstoff. Wasser wird sofort unter Bildung von FIH und Ozon zerlegt. Schwefel, Selen, Tellur, ebenso Phosphor, Arsen, Antimon, wie auch das Jod und Brom (diese letzteren unter Entfärbung) vereinigen sich unter mehr oder weniger energischer Reaction mit dem Fluor; krystallisirtes Silicium verbrennt mit starkem Glanze zu Fluorsilicium; Bor etwas schwieriger zu Borfluorid. Bringt man trocknen, nicht geglühten Lampenruss in einen Fluorstrom, so findet Vereinigung unter Erglühen statt; dasselbe ist bisweilen mit Holzkohle aus leichtem Holz der Fall. Dichtere Kohle muss man zur Einleitung der Reaction auf $50-100^\circ$ erhitzen, Graphit und Retortenkohle verbrennen erst bei Rothglut, Diamant auch bei dieser noch nicht. Kalium und Natrium gehen im Fluorgas unter Erglühen in ihre Fluoride über, ebenso gepulvertes Eisen und Mangan nach gelindem Erwärmen. Durch Quecksilber wird Fluor unter Bildung von gelbem Mercurofluorid verschluckt. Auch die meisten anderen Metalle verbinden sich mit Fluor, überziehen sich jedoch oft mit einer Schicht Fluorid, welche die weitere Einwirkung des Gases erschwert. Gold und Platin greift das Fluor dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht an.

Vorher geschmolzenes Chlorkalium wird in der Kälte unter Entwicklung von Chlor zerlegt, ebenso Jodkalium unter Jodausscheidung. Dagegen wird durch Chlor das wasserlösliche Fluorsilber AgF in unlösliches Chlorsilber AgCl und ebenso das Quecksilberfluorür Hg_2F_2 in Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 umgewandelt.

Organische Substanzen werden mit grosser Energie vom Fluor angegriffen. Glasgefässe werden corrodirt.

Das einzige Element, mit dem sich das Fluor nicht hat vereinigen lassen, ist sein Nachbar im periodischen System, der Sauerstoff.

Fluorwasserstoff, FIH.

Fluor und Wasserstoff vereinigen sich unter heftiger Detonation; ihre Verbindung findet, im Gegensatz zu derjenigen von Chlor und Wasserstoff (s. Chlorwasserstoff) bereits im Dunkeln und ohne irgend welche Wärmezufuhr statt.

Schon im 17. Jahrhundert wurden von Schwanhardt in Nürnberg vermittelst einer Mischung des Flussspaths mit starken Säuren Zeichnungen auf Glas geätzt, aber erst 1778 stellte Meyer in Stettin fest, dass man die aus Flussspath und Schwefelsäure sich entwickelnde Flusssäure zwar beim Arbeiten mit bleiernen Gefäßen für sich auffangen oder beliebig verwenden könne, nicht aber in Glasgefäßen, weil die Flusssäure die Kieselsäure des Glases auflöst ($\text{SiO}_2 + 4 \text{FH} = \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$), und die im Glase enthaltenen Basen (Natron, Kali, Kalk etc.) in Fluoride umwandelt.

Wenn es sich nicht um Darstellung einer trockenen Säure handelt, erwärmt man gepulverten Flussspath oder Kryolith mit concentrirter Schwefelsäure ($\text{CaF}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{FH} + \text{SO}_4\text{Ca}$) in einer Bleiretorte und fängt das Destillat in einer Flasche aus Guttapercha, die bereits etwas Wasser enthalten kann, auf (Fig. 45).

Noch besser für die Verwendung des Fluorwasserstoffs ist dessen Verarbeitung in Platingefäßen.

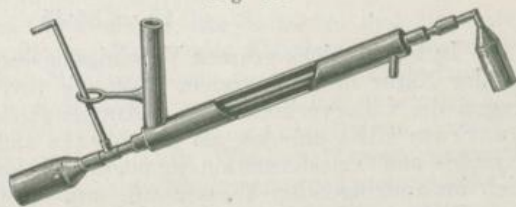
Um wasserfreien FH zu gewinnen, erhitzt man das durch Vereinigung seiner Componenten gebildete, in quadratischen Tafeln krystallisirende Fluorwasserstoff-Fluorkalium ($\text{KFl.HFl} = \text{KFl} + \text{FH}$) in einer Platinretorte und leitet die entweichenden Dämpfe von FH durch Platinröhren in ein (stark abgekühltes) Platingefäß (Fig. 46). Der trockene Fluorwasserstoff siedet bei 19.4° , erstarrt bei -102.5° zu einer durchscheinenden krystallinischen Masse und schmilzt bei -92.5° . Das specifische Gewicht bei 15° ist 0.9879. Einathmen der Dämpfe tödtet, und ist daher der FH wegen seiner Flüchtigkeit ein gefährliches Präparat.

In Wasser ist das Gas leicht löslich und bildet daher an feuchter Luft Nebel. Die stark rauchende gesättigte Lösung gibt beim Erwärmen Gas ab und hinterlässt eine bei 120° unverändert siedende Säure. Dieselbe ist etwa 38procentig, was einem Hydrat $\text{FH} + 2 \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die wässrige Säure wirkt höchst ätzend und erzeugt sehr unangenehme Wunden. Die meisten Körper lösen sich in ihr unter Bildung von Fluoriden auf (von Metallen sind ausgenommen: Gold, Platin und Blei). Von den Salzen der anderen Halogene unterscheiden sich die Fluoride durch die Unlöslichkeit der Erdalkaliverbindungen (Fluorcalcium) und die Löslichkeit des Fluorsilbers. Andererseits sind manche Salze der Fluorwasserstoffsäure isomorph mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden der entsprechenden Metalle.

Fig. 45.

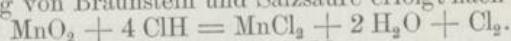


Fig. 46.



Auf diesem Wege entdeckte Scheele 1774 das Chlor. Er fing das bei der Digestion von Salzsäure mit Braunstein sich entwickelnde gelbgrüne Gas auf und fand, dass dasselbe die Pflanzenfarben dauernd zerstört, dass alle Metalle, auch das Gold, davon angegriffen werden, dass Thiere darin ersticken und die Flamme darin erlischt. Die elementare Natur dieses Gases, welches Scheele den älteren Ansichten gemäss als dephlogistisirte Salzsäure bezeichnete und das man im Anschluss an die Sauerstofftheorie Lavoisiers dann längere Zeit für ein Oxyd eines unbekanntes Elements „Murium“ hielt, wurde jedoch erst von Gay-Lussac und Thénard 1809 wahrscheinlich gemacht und 1810 durch Davy nach weiteren Untersuchungen in bestimmter Weise behauptet; der letztere nannte das neue gasförmige Element nach seiner Farbe „Chlorine“ (von $\chi\lambda\omega\rho\acute{\iota}\varsigma$, grüngelb), was man zu „Chlor“ abkürzte.

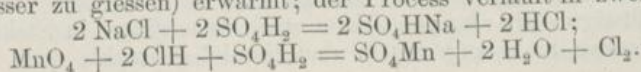
Zur Darstellung des Chlors bringt man in einen geräumigen Kolben Braunstein (auch Pyrolusit genannt — das natürlich vorkommende mehr oder weniger reine Mangansuperoxyd MnO_2), in nussgrossen Stücken oder in Pulverform, setzt einen doppelt durchbohrten Kork- oder Kautschukstopfen mit Gasableitungsrohr und Trichter- oder Sicherheitsröhre auf, und giesst rohe concentrirte Salzsäure zu. Die Anfangs, besonders mit pulverförmigem Braunstein, schon in der Kälte lebhaft Chlorentwicklung, wird durch allmähliches Erwärmen des Kolbens im Wasserbad unterhalten; weitere Salzsäure fügt man hinzu, im Maasse wie dieselbe verbraucht wird. Das entweichende Chlorgas wäscht man zum Zurückhalten aller Salzsäure durch Wasser, und trocknet es hierauf durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium; die letzten Spuren von Feuchtigkeit kann man ihm durch Phosphorsäureanhydrid entziehen. Die Umsetzung von Braunstein und Salzsäure erfolgt nach der Gleichung:



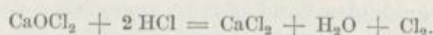
Zunächst entsteht dabei das dem Mangansuperoxyd MnO_2 in der Zusammensetzung entsprechende Mangansuperchlorid $MnCl_4$, dessen tiefbraune salzsaure Lösung namentlich in der Wärme leicht in Manganchlorür $MnCl_2$ und freies Chlor Cl_2 zerfällt.

Im Grossen wird das Chlor derart aus Salzsäure und Braunstein in mit Theer getränkten Sandsteingefässen oder Flaschen von gebranntem Thon entwickelt, und aus dem Manganchlorür namentlich nach dem Verfahren von Weldon unter Kalkzusatz und Oxydation durch den Luftsaurestoff das Mangansuperoxyd oder vielmehr eine gleich brauchbare Verbindung desselben mit Kalk ($2 MnO_2 \cdot CaO$, Weldonschlamm) regenerirt. Derart hat man für fortgesetzte Chlorentwicklung nur den unvermeidlichen kleinen Verlust jedesmal wieder durch natürlichen Braunstein zu ersetzen.

Man kann die Darstellung der Salzsäure und des Chlors besonders beim Arbeiten im kleineren Maassstabe wegen der regelmässig erfolgenden Gasentwicklung zweckmässig in eine einzige Operation vereinigen, indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Chlornatrium und Braunstein mit einer Mischung von 2 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser (die Schwefelsäure ist vorher unter Umrühren und Abkühlen in's Wasser zu giessen) erwärmt; der Process verläuft in zwei Phasen:

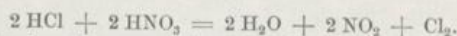


Kleinere Mengen von Chlorgas kann man sich im Laboratorium rasch und bequem durch Einwirkung von Salzsäure auf Chlorkalk verschaffen, wobei man den letzteren auch in Würfel zusammenpresst und im Kipp'schen Apparate (S. 22) zur Anwendung bringt:



Die Oxydation von Chlorwasserstoff durch atmosphärischen Sauerstoff: $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$, erfolgt bereits bei 360° bis 400° vollständig, wenn man das Gemenge der beiden Gase über poröse Steine oder Röhren leitet, welche mit Kupfersulfatlösung getränkt sind. Dabei nimmt das Kupfersulfat, welches bald zum Theil in Kupferchlorid verwandelt wird, an der Oxydation der Salzsäure einen bisher noch nicht aufgeklärten Antheil. Es ist jedoch nicht gelungen, die Schwierigkeiten dieses interessanten, von Deacon 1870 in die Technik eingeführten Verfahrens für Chlorgewinnung im Grossen zu überwinden.

Aussichtsreicher ist die neuerdings durch verschiedene Patente geschützte Oxydation von trockenem Chlorwasserstoff, wie er bei der Sodafabrication nach Leblanc aus Kochsalz und Schwefelsäure gewonnen wird (s. u.), vermittelt Salpetersäure — wobei man Verluste an Salpetersäure in derselben Weise verhindert, wie das bei der weiter unten beschriebenen Schwefelsäurefabrication geschieht. Leitet man ClH durch eine gut abgekühlte Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, so entweicht ein Gemenge von NO_2 und Cl_2 , während die Schwefelsäure das entstandene Wasser zurückhält:



Den entweichenden Gasen entzieht man das Stickstoffdioxid, indem man z. B. durch wässrige Salpetersäure hindurchgehen lässt ($2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3\text{H} + \text{NO}_2\text{H}$), oder Schwefelsäure zur Absorption des NO_2 verwendet (vgl. Nitrosylschwefelsäure). Man kann auch zu dem Gemenge von 2NO_2 und Cl_2 eine der ursprünglichen gleiche Menge Chlorwasserstoff hinzutreten lassen, wodurch die Chlorproduction verdoppelt wird: $2\text{HCl} + 2\text{NO}_2 = 2\text{HNO}_3 + \text{Cl}_2$.

Theils zur Hebung des Ammoniaksodaverfahrens, und um mit dem Leblancsodaverfahren zu concurriren, beginnt man in neuerer Zeit nicht ohne Erfolg das Chlor aus Chlormagnesium und Chlorcalcium im Grossen darzustellen. Man bereitet z. B. aus den Chlormagnesium-Mutterlaugen der Meersalinen oder der Stassfurter Endlauge Magnesiumoxychlorid, Mg_2OCl_2 , welches noch feucht in einen glühenden Ofen gebracht wird und dann beim Ueberleiten von Luft (Sauerstoff) 40 Procent des Chlors als freies Chlor und beinahe ebensoviel als Chlorwasserstoff liefert; freilich erhält man so nur verdünnte Gase. Oder man glüht die Chlorcalciumrückstände der Ammoniaksodafabriken mit Thon und Luft.

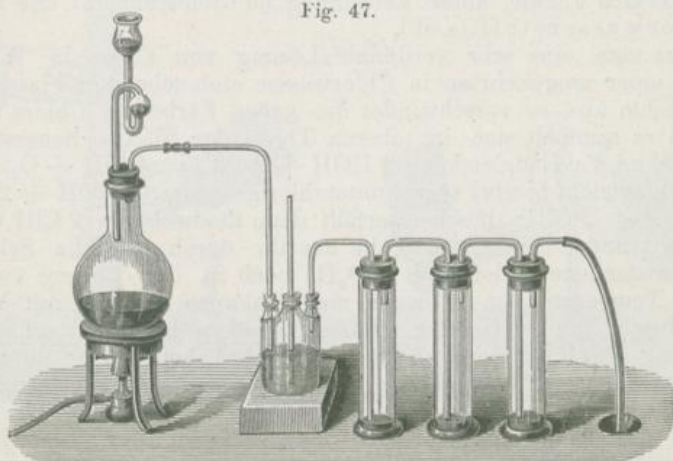
Bei der technischen Elektrolyse von Chlornatrium und Chlorkalium wird an manchen Orten neuerdings neben den Alkalien auch Chlor gewonnen, das man entweder flüssig in den Handel bringt oder auf Chlorkalk verarbeitet. Man hat $2\text{KCl} = 2\text{K} + \text{Cl}_2$, und in wässriger Lösung sofortige weitere Bildung von Aetzkalkali und Wasserstoff: $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2$.

Das **Chlor** ist ein grünlichgelbes Gas von durchdringendem Geruch, welches die Schleimhäute und Athmungsorgane sehr stark angreift. Sein specifisches Gewicht (Luft = 1) ist 2.45. Unter gewöhnlichem Druck verflüssigt sich das Chlor bei ca. -35° , da sein Siedepunkt bei -33.6° liegt; bei 0° wird es durch einen Druck von 6 Atmosphären condensirt. Flüssiges Chlor hat das spec. Gewicht 1.33. Bei -102° ist das Chlor fest. — Der kritische Punkt des Chlors liegt bei 146° ; direct unterhalb dieser Temperatur wird es durch 93.5 Atm. condensirt, oberhalb dagegen durch keinen noch so starken Druck.

Verflüssigtes trockenes Chlor wird neuerdings in Stahlgefässen (die es trocken nicht angreift) in den Handel gebracht.

In Wasser löst sich bei 20° etwa das doppelte Volum, bei 8° etwa das dreifache Volum Chlorgas mit grünelber Farbe auf. Leitet man das Chlor bei der letzteren Temperatur, bei welcher es sich überhaupt am reichlichsten auflöst, unter Kühlung in Wasser ein, so scheiden sich Krystalle des Chlorhydrats $\text{Cl}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ aus, welche man durch Absaugen des flüssigen Theils und rasches Auspressen zwischen Filtrirpapier bei Winterkälte rein erhalten kann. Bringt man dieses Chlorhydrat in den einen geschlossenen Schenkel einer dann auch auf der anderen Seite zuzuschmelzenden Schenkelröhre, taucht den leeren Schenkel in eine Kältemischung, und den das Chlorhydrat enthaltenden in Wasser von 30—40°, so dissociirt sich die Chlorverbindung zunächst in 2 Schichten, deren obere gesättigtes Chlorwasser und deren untere flüssiges

Fig. 47.



Chlor ist. Dann sammelt sich dieses letztere alsbald in dem stark abgekühlten Schenkel an.

Man fängt das Chlor, da es sich in kaltem Wasser ziemlich leicht löst und auch mit Quecksilber rasch verbindet, über warmem Wasser oder über einer gesättigten Kochsalzlösung auf. Um Gefäße mit trockenem Chlorgas zu füllen, verdrängt man aus denselben die Luft durch genügend langes Hindurchleiten des specifisch weit schwereren Chlorgases. Zur Anstellung von Versuchen kann man eine Reihe cylindrischer Gefäße luftdicht hinter einander schalten, und das zuletzt entweichende Chlor durch angefeuchteten Kalk oder Natronlauge absorbiren; oder auch in ein Abzugsrohr leiten (Fig. 47).

Das Chlor besitzt ein starkes Vereinigungsbestreben zu anderen Elementen, den Metallen gegenüber besonders in feuchtem Zustande; nur mit wenigen: Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff verbindet es sich nicht direct. Natrium verbrennt in einer Kugelhöhre im Chlorstrom erwärmt mit blendendem Glanz zu Chlornatrium; diese Verbrennung kann man auch zeigen, indem man in einem kleinen eisernen Löffel

bis zur Entzündung erhitztes Natrium in einen mit Chlor gefüllten Cylinder eintaucht. Wirft man dünn ausgeschlagenes Messing oder Kupfer (unechtes Blattgold), oder fein gepulvertes Antimon oder Arsen in Flaschen, welche durch Luftverdrängung mit Chlorgas gefüllt sind, oder führt man ein erbsengrosses Stück Phosphor in einem Löffelchen ein, so entzünden sich alle diese Substanzen und verbrennen unter mehr oder weniger starker Lichterscheinung zu Chloriden. Selbst die Edelmetalle wie Gold und Platin, verbinden sich direct mit dem Chlor zu solchen salzartigen Chloriden, weshalb man dem Chlor (wie auch dem ähnlichen Fluor, Brom und Jod) den Namen Halogen („Salzbildner“) beigelegt hat.

Mit Wasserstoff vereinigt sich das Chlor im Dunkeln zwar nicht, wohl aber unter dem Einfluss chemisch wirksamer Lichtstrahlen, langsam im zerstreuten Lichte, unter Verpuffung im Sonnenlichte: das Product ist Chlorwasserstoff (s. d.).

Setzt man eine sehr verdünnte Lösung von Chlor in Wasser, etwa in einer umgekehrten in Chlorwasser eintauchenden Flasche, dem Sonnenlichte aus, so verschwindet die grüne Farbe des Chlors allmählich und es sammelt sich im oberen Theile der Flasche Sauerstoff an: entsprechend der Endgleichung $2 \text{HOH} + 2 \text{ClCl} = 4 \text{ClH} + \text{O}_2$. Wahrscheinlich entsteht hierbei zuerst unterchlorige Säure: $2 \text{HOH} + 2 \text{Cl}_2 = 2 \text{ClOH} + 2 \text{ClH}$; dieselbe zerfällt dann theilweise in 2ClH und O_2 , zum Theil findet man sie, und die aus ihr durch partielle Selbstoxydation entstandene Chlorsäure ClO_2H , noch in der Lösung vor. Bei höherer Temperatur, z. B. wenn man Chlorgas zugleich mit Wasserdampf durch eine im Gasofen erhitzte Porzellanröhre leitet, erfolgt diese Zersetzung rasch. Feuchtes Chlor entfärbt oder bleicht durch eine Oxydationswirkung, die meist von dem bei dieser Wasserzersetzung freiwerdenden Sauerstoff vollzogen wird, organische Farbstoffe, wie Indigo, Lakmus u. s. f. Von diesem Bleichvermögen des Chlors wird ausgedehnte Anwendung in der Gewebeindustrie gemacht. Chlor zerstört ferner Fäulnisstoffe und deren Exhalationsproducte, und wird daher als Desinfectionsmittel, namentlich in Form von Chlorkalk (s. d.) benutzt. Eine für die Kohlenstoffverbindungen wichtige Wirkungsweise des Chlors ist die Veränderung der Kohlenwasserstoffe durch dasselbe, indem deren Wasserstoff durch Chlor ersetzt („substituirt“) wird z. B. CH_4 (Methan) $+ 4 \text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + 4 \text{ClH}$. Derartige Substitutionsvorgänge erfolgen häufig mit grosser Heftigkeit. Ein Gemisch von 1 Vol. Methan mit 4 Vol. Chlorgas verpufft beim Entzünden durch eine Flamme; ein Streifen Fliesspapier, der mit Terpentinöl getränkt und mit anderem Papier soweit getrocknet ist, dass man das Oel nicht mehr sieht, entzündet sich beim Eintauchen in eine genügende Menge luftfreien Chlors und es scheiden sich alsbald Rauchwolken von Kohlenstoff ab.

An seinem Geruch, seiner Farbe und seinen bleichenden Wirkungen ist sowohl freies, wie gelöstes Chlor leicht zu erkennen. Seine Fähigkeit zu bleichen, findet ausgedehnte Anwendung, desgleichen seine antiseptischen Eigenschaften; benutzt wird es ausserdem namentlich zur Darstellung von Chlorkalk, chlorsaurem Kali und von organischen Verbindungen.

Chlorwasserstoff, ClH.

Die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure in ihrer wässrigen Lösung wird zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus erwähnt; ihre Darstellung aus Kochsalz und Schwefelsäure lehrte Glauber im 17. Jahrhundert. Den gasförmigen Chlorwasserstoff (Salzsäuregas), welcher wegen seiner grossen Löslichkeit nicht über Wasser aufgefangen werden kann, sammelte über Quecksilber zum ersten Male Priestley und beschrieb die Eigenschaften desselben in seinen „Observations on different kinds of air“ 1772. Davy wies 1810 nach, dass dieses saure Gas sauerstofffrei sei und nur aus Chlor und Wasserstoff bestehe. In freiem Zustande findet sich der Chlorwasserstoff nur selten, besonders in vulkanischen Gasen (Vesuv, Hekla) oder Gewässern.

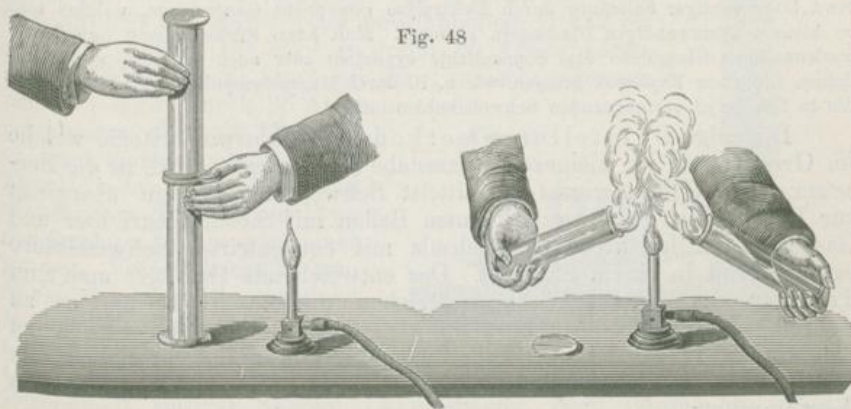
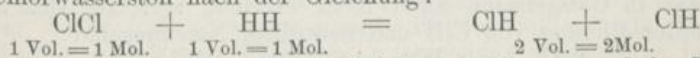


Fig. 48

Chlor und Wasserstoff vereinigen sich unter geeigneten Bedingungen zu Chlorwasserstoff nach der Gleichung:



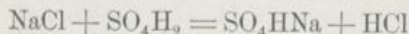
Wie man indessen aus dieser Gleichung sieht, muss beim Bildungsprocess des Chlorwasserstoffs zugleich auch die Spaltung eines Chlormolecils in zwei Chloratome und diejenige eines Wasserstoffmolecils in zwei Wasserstoffatome erfolgen. Die beiden Gase mit einander vermisch, vereinigen sich deshalb im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur nicht, da hier keine Ursache zur Lockerung der Chlor- oder Wasserstoffatome gegeben ist; wohl aber tritt die Reaction ein, sobald man dem Gasgemisch eine Flamme nähert oder dasselbe chemisch wirksamen Lichtstrahlen aussetzt. Im diffusen Lichte verbinden sich Chlor und Wasserstoff nur allmählich, im directen Sonnenlichte unter heftiger Verpuffung.

Um die Entzündung der gemischten Gase durch eine Flamme zu zeigen, füllt man vor zwei gleich grossen, höchstens 500 cc. fassenden, weiten und oben abgeschliffenen Glascylindern den einen durch Verdrängung der Luft mit Chlor, und den anderen über Wasser mit Wasserstoff. Beide Cylinder werden mit eingefetteten Glasplatten abgeschlossen. An einem Ort, welcher dem Tageslicht möglichst wenig ausgesetzt ist, setzt man den Wasserstoffcylinder mit der Mündung nach unten auf den Chlorcylinder (Fig. 48),

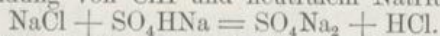
zieht die Platten zwischen beiden weg und dreht nun so um, dass der specifisch leichtere Wasserstoff nach oben steigt und beide Gase sich mischen. Nähert man das Gasgemenge hierauf, indem man im gleichen Moment die Cylindermündungen öffnet, einer Flamme, so entzündet es sich unter Verpuffung, und der entstandene Chlorwasserstoff bildet an der Luft, indem er deren Feuchtigkeit anzieht, alsbald dichte Nebel. — Der Versuch lässt sich auch mit kleinen, im Dunkeln durch Wasserverdrängung halb mit Chlor und halb mit Wasserstoff gefüllten, der Sicherheit wegen gut umwickelten Flaschen ausführen.

Füllt man eine farblose Glasflasche von etwa 1 Liter Inhalt im Halbdunkel zur Hälfte über Salzwasser mit Chlor und dann bei Kerzenlicht zur andern Hälfte mit Wasserstoff, so kann man die gut verkorkte Flasche auch im gewollten Augenblick unter den erforderlichen Sicherheitsmaassregeln plötzlich dem Sonnenlichte aussetzen und hierdurch die explosionsartige Vereinigung der Gase unter Zerschmetterung des Gefässes herbeiführen. Wegen der Heftigkeit der Verbindung der Gase nennt man ein solches Gemisch gleicher Volumtheile Chlor und Wasserstoff auch *Chlorknallgas*. Am empfindlichsten gegen Lichtstrahlen ist das mit Hilfe von 4 Bunsenelementen aus reiner etwa 30-procentiger Salzsäure durch Elektrolyse gewonnene Gasgemenge, welches man in kleinen dünnwandigen Glaskugeln sammelt. Man kann solche Kugeln unter einer starkwandigen Glasglocke dem Sonnenlichte exponiren oder auch mit Hilfe von künstlichem Licht zur Explosion bringen, wie z. B. durch Magnesiumpulver oder die Flamme des in Stickoxyd verbrennenden Schwefelkohlenstoffs.

Diejenige Darstellungsmethode des Chlorwasserstoffs, welche im Grossen wie im kleineren Maassstabe meist benutzt wird, ist die Zersetzung des Chlornatriums vermittelst Schwefelsäure. Man übergiesst zur Darstellung des Gases in einem Ballon mit Sicherheitstrichter und Gasableitungsröhre trocknes Kochsalz mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt in einem Sandbad. Das entweichende Gas lässt man zum Trocknen durch Schwefelsäure streichen und fängt es, um es zu isoliren, über Quecksilber auf; um den starken Quecksilberdruck zu überwinden, verwendet man hohe Sicherheitsröhren und gut schliessende Stopfen für den Entwicklungsapparat. Neben ClH bildet sich saures Natriumsulfat:



auch wenn man überschüssiges Kochsalz nimmt; erst in der Glühhitze, welche man in Glasgefässen nicht mehr erreicht, zersetzen sich beide Körper unter Bildung von ClH und neutralem Natriumsulfat:



In der Sodafabrication nach Leblanc wird dieses neutrale Sulfat aus Kochsalz oder zerkleinertem reinen Steinsalz und 80-procentiger Schwefelsäure in grossen Mengen gewonnen; die hierbei sich bildende Salzsäure, früher ein lästiges Nebenproduct, jetzt von grossem Werth für die Chlorentwickelung, wird in einem System von Thongefässen und schliesslich vollständig in einem mit säurefesten Steinen und Coaks gefüllten Thurme durch entgegenströmendes kaltes Wasser absorbirt (Fig. 49) und bildet die wässrige concentrirte Salzsäure des Handels; dieselbe ist häufig durch Eisenchlorid oder organische Stoffe gelblich gefärbt.

Aus sehr concentrirter wässriger Salzsäure lässt sich das Gas durch Erhitzen oder langsames Zufließenlassen von Schwefelsäure (mittels Tropftrichters) entwickeln.

Bringt man in einen Kipp'schen Apparat grosse Stücke von Chlorammonium und in die obere Kugel concentrirte Schwefelsäure, dann

kann man durch Oeffnen des Hahns den Zutritt der Säure zum Salz bewirken, durch Schliessen aber jederzeit den Process unterbrechen — bequeme Laboratoriumsmethode.

Von theoretischem Interesse ist der bei der Reduction erhitzter Metallchloride durch Wasserstoff, sowie der bei der langsamen Zersetzung des Chlorwassers ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ClH} + \text{O}$) gebildete Chlorwasserstoff; ferner derjenige, welcher bei der Substituierung des Wasserstoffs organischer Substanzen vermittelt Chlor frei wird.

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas vom specifischen Gewicht 1.26117 (Luft = 1), welches sich durch starken Druck und durch Abkühlung verdichten und zum Gefrieren bringen lässt. Der Schmelzpunkt liegt schon bei -112.5° ; verflüssigt hat er etwa das spec. Gewicht 1.27 und siedet unter gewöhnlichem Druck bei -80.3° ; bei -16° wird er durch 20 Atmosphären, bei $+10^\circ$ durch 40 Atm., bei der „kritischen Temperatur“ $+52.3^\circ$ durch 86 Atm.

condensirt; oberhalb 52.3° ist er durch keinen noch so starken Druck in den flüssigen Zustand überführbar. Das Gas raucht an der feuchten Luft wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Wasserdampf und besitzt einen stechenden und erstickenden Geruch; es hat scharf sauren Geschmack und theilt die

Eigenschaft anderer Säuren, Lakmuspapier oder -lösung zu röthen und mit Basen Salze zu bilden. Diese Salze der Chlorwasserstoffsäure (acidum chlorhydricum) oder Salzsäure, wie das Gas wegen seiner Entstehung aus Kochsalz genannt wird, heissen Chloride und sind in Wasser leicht löslich, ausgenommen die des Silberoxyds, Bleioxyds, Quecksilberoxyduls und Thalliums, was man zur Abscheidung besonders von Ag. in Form von Chlorsilber benutzt.

In Wasser löst sich der Chlorwasserstoff unter Bildung der farblosen, an der Luft stark rauchenden Salzsäure äusserst leicht mit beträchtlicher Wärmeentbindung; die Grenzen dieser Löslichkeit hängen indessen wie bei allen Gasen von der Temperatur und vom Druck ab. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck (0.760 Meter Quecksilber) lösen sich in 1 g Wasser 0.825 g trockener ClH bei 0° , 0.721 g bei 20° , 0.633 g bei 40° ; unter 0.10 Meter Druck löst 1 g Wasser bei 0° nur noch 0.657 g ClH, unter 1.00 Meter Druck dagegen 0.865 g ClH. Unter 0.760 m Druck, also an der Luft, absorbirt 1 cc. Wasser bei 0° 525 Volume ClH, die gebildete Lösung hat das spec. Gewicht 1.2257 und enthält 45.15 Procent ClH; bei 18° werden 451 Volume absorbirt, die Lösung wiegt 1.2064 und enthält 42.3 Procent ClH.

Aus dem specifischen Gewichte lässt sich sonach der Gehalt der wässrigen Salzsäure mit Hilfe einer einfachen Tabelle sofort bestimmen.



Fig. 49.

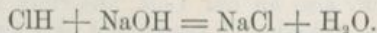
Spec. Gew. bei 15°:	100 Theile enthalten ClH:	Spec. Gew. bei 15°:	100 Theile enthalten ClH:
1·000	1·1	1·175	34·7
1·029	5·8	1·180	35·7
1·052	10·4	1·185	36·8
1·100	19·9	1·190	37·9
1·125	24·8	1·195	39·0
1·152	30·2	1·199	39·8
1·157	31·2	1·205	41·2
1·161	32·0	1·210	42·4
1·166	33·0	1·212	42·9
1·171	33·9		

Erwärmt man eine concentrirte Salzsäurelösung, so verliert sie ClH und wird schwächer; erwärmt man dagegen eine verdünnte Lösung, dann verliert sie Wasser und wird stärker. In beiden Fällen erhält man, wenn man abdestillirt, zuletzt eine unter dem gewöhnlichen Luftdruck constant bei 109·5° siedende wässrige Säure mit einem Gehalt von 20·3 Procent an wasserfreier Säure entsprechend der Formel $\text{ClH} + 8 \text{H}_2\text{O}$. Diese Zusammensetzung des Destillats ändert sich indessen mit dem Druck, so dass also von einem bestimmten Hydrate, welches sich bei der Destillation bilde, nicht gesprochen werden kann, sondern nur von einem Gemische solcher.

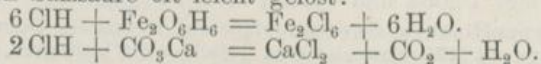
Ein Hydrat $\text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzpunkt -18° lässt sich jedoch in Krystallen erhalten, wenn man Chlorwasserstoff in concentrirte Salzsäure, die auf -22° abgekühlt ist, einleitet.

Die wässrige Salzsäure (seit der Zeit der „Muriumtheorie“ für das Chlor (s. d.) auch „acidum muriaticum“ benannt von murias, Seesalz) findet in der Technik Anwendung zur Darstellung des Chlorkalks, chlorsauren Kali's und organischer Chlorpräparate, ferner von Chlorammonium; sie wird als unentbehrliches Reagenz bei zahlreichen anderen Fabricationen benützt. Ihre Versendung geschieht in Glasballons oder wohlfeiler in Fässern aus hartem Holz, die im Innern durch einen Anstrich aus Theer und Guttapercha geschützt sind.

Der Chlorwasserstoff bildet, wie sich schon aus dem grossen Vereinigungsbestreben seiner Componenten ergibt, eine sehr beständige Verbindung, deren Dissociation bei 1500° noch ganz unbedeutend erscheint. Er ist wie alle Säuren eine Wasserstoffverbindung, deren Wasserstoff durch Metalle unter Entstehung von Salzen ersetzt werden kann. Seine Salze, die Chloride, erhält man auf mehrfache Weise, z. B. wenn man wässrige Salzsäure durch die wässrige Lösung einer Base neutralisirt (der Neutralisationspunkt lässt sich mit Hilfe von Lakmus genau beobachten):



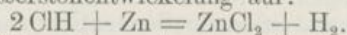
In Wasser nicht lösliche Basen (ebenso Oxyde und Carbonate) werden durch Salzsäure oft leicht gelöst:



Der Wasserstoff der Salzsäure lässt sich auch direct durch Metalle ersetzen, mitunter auf trockenem Wege:



Eisen, Zink und ähnliche Metalle lösen sich rasch in wässriger Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung auf:



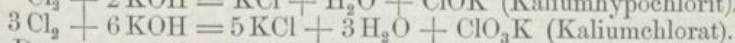
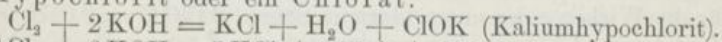
Die Chloride bilden sich auch durch Verbrennung der Metalle in Chlor; Chlor verdrängt ferner den Sauerstoff aus manchen Oxyden.

Beim Erwärmen mit manchen Superoxyden, namentlich mit MnO_3 , oder PbO_3 liefert die Salzsäure Chlor (s. o.); ebenso bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff (worauf das von Deacon vorgeschlagene Verfahren beruht, s. o.). Mit den Superoxyden von Ba, Sr, Ca gibt die Salzsäure das Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 .

In Wasser sind alle Chloride löslich, mit Ausnahme derjenigen des Silbers, Thalliums und Quecksilberoxyduls, welche unlöslich sind, und des Bleis, das schwer löslich ist. Zum qualitativen Nachweis wie zur quantitativen Bestimmung der Salzsäure dient in den meisten Fällen das weisse, käsige, am Licht sich schwärzende Chlorsilber AgCl , welches in Wasser und Salpetersäure ganz unlöslich ist, sich in Ammoniak, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natron dagegen sehr leicht löst. Reine Salzsäure soll farblos und vollkommen flüchtig sein, ferner frei von SO_4H_2 , SO_2 , Cl_2 und As.

Oxyde und Oxysäuren des Chlors.

Die Elemente Chlor und Sauerstoff vereinigen sich nicht direct mit einander, dagegen gelingt die Darstellung ihrer unbeständigen Verbindungen auf Umwegen, besonders durch Einwirkung des Chlors auf Alkalien und andere Oxyde. Je nachdem man Chlor auf wässrige Kalilauge in der Kälte oder in der Wärme einwirken lässt, entsteht ein Hypochlorit oder ein Chlorat:

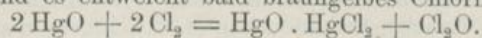


Das unterste Oxyd kann als Anhydrid der ersten Oxysäure betrachtet werden: für die höheren Säuren sind solche Anhydride bisher nicht bekannt.

Chlormonoxyd . . .	Cl_2O	Unterchlorige Säure	ClOH
Chlorperoxyd . . .	ClO_2	Chlorige Säure . . .	ClO_2H
		Chlorsäure	ClO_3H
		Ueberchlorsäure . .	ClO_4H

Chlormonoxyd, Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O .

Das Chlormonoxyd wird erhalten, wenn man über gefälltes, gut ausgewaschenes gelbes Quecksilberoxyd, nachdem man es zur Vermeidung allzu heftiger Reaction vorher auf $3-400^\circ$ erwärmt hat, in einer langen durch Eiswasser gekühlten Röhre einen mässig raschen Chlorstrom leitet; es bildet sich dabei braunes Quecksilberoxydechlorid $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ und es entweicht bald braungelbes Chlormonoxydgas:



Leitet man Chlormonoxyd, in eine auf -40° (mittelst Schnee und Chlorecalcium) abgekühlte Vorlage, dann verdichtet es sich zu einer rothen Flüssigkeit, die bei $+5^{\circ}$ siedet.

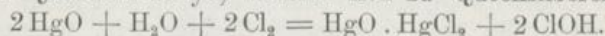
Das sehr schwere Gas lässt sich in verticalen Glascylindern durch Luftverdrängung auffangen. Während es sich im diffusen Lichte einige Stunden unzersetzt erhält, ist es im Sonnenlicht nach wenigen Minuten in Chlor und Sauerstoff zerfallen: $2\text{Cl}_2\text{O} = 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$.

Dieselbe Zersetzung erleidet das Gas unter Explosion, wenn man es entzündet, oder Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen und andere Körper, besonders auch organische Substanzen, einstreut. Chlorwasserstoffgas zerlegt es in Chlor und Wasser: $\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

1 Volum Wasser löst bei 0° mehr als 100 Volume Chlormonoxyd, welche Lösung eine solche von Unterchlorigsäurehydrat ClOH ist.

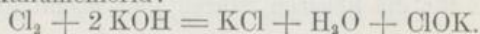
Unterchlorige Säure, ClOH .

Die unterchlorige Säure ist in reinem Zustande nicht bekannt; eine wässrige Lösung derselben erhält man bei der Aufnahme des Chlormonoxys durch Wasser und noch leichter durch Schütteln von Chlorwasser mit gelbem Quecksilberoxyd, welches sich zu Quecksilberchlorid löst:



Die verdünnte wässrige Lösung lässt sich destilliren; in concentrirtem Zustande ist sie gelb und wirkt sehr stark ätzend und bleichend. Die Lösungen zersetzen sich besonders im Lichte rasch, wobei man Chlor und Chlorsäure wahrnimmt. Ihr Oxydationsvermögen beruht auf dem Freiwerden des Sauerstoffs, so dass sie genau ebensoviel Bleichvermögen besitzt, wie das zu ihrer Darstellung verwendete Chlor, obwohl letzteres zur Hälfte nicht in ihre Zusammensetzung mit eingegangen ist; während die bleichende Kraft des Chlors auf Wasserzersetzung nach folgender Endgleichung beruht: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{OO}$, hat man für die Wirkung der unterchlorigen Säure: $2\text{ClOH} = 2\text{ClH} + \text{OO}$.

Leitet man Chlor in eine verdünnte kalte Lösung von Kalihydrat, so bildet sich in derselben unterchlorigsäures Kali oder Kaliumhypochlorit neben Kaliumchlorid:

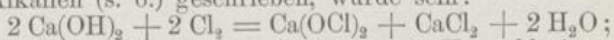


Diese Lösung wurde zuerst auf Berthollet's Veranlassung 1789 dargestellt und als Bleichflüssigkeit unter der Benennung „Eau de Javelle“ (Fabricationsort) eingeführt (gefärbter Kattun wird z. B. sofort gebleicht), aber seit 1798 durch beständigeren und leicht transportablen Chlorkalk zurückgedrängt. Das feste Kaliumhypochlorit ist nicht bekannt, da seine wässrige Lösung sich beim Eindampfen unter Entstehung von Chlorat und Chlorid zersetzt.

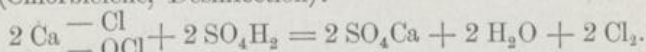
Zum Bleichen von (stickstofffreien) Geweben benutzt man eine Verbindung des Kalkhydrats mit Chlor, den Chlorkalk, welcher den Ansprüchen der Haltbarkeit und Versandbarkeit in möglichst weitgehendem Maasse entspricht, was für freies Chlor oder freie unterchlorige Säure nicht der Fall ist.

Dargestellt wird der **Chlorkalk** (oder Bleichkalk) stets in Verbindung mit der Leblanc-Sodaindustrie (s. d.), indem man in Kammern

gelöschten Kalk in dünnen Schichten ausbreitet und durch Chlorgas unterhalb 25° sättigt, wobei man ein zerreibliches, trockenes, weisses Pulver erhält, das schwach nach Chlor riecht (da der Chlorkalk schon durch das in der Luft befindliche Kohlendioxyd zersetzt wird) und an der Luft langsam Feuchtigkeit anzieht. Die Bildungsgleichung, analog der für Alkalien (s. o.) geschrieben, würde sein:



der Chlorkalk ist indessen kein Gemenge von Hypochlorit und Chlorid, sondern entspricht der Formel $\text{Ca} \begin{array}{c} \text{---} \text{Cl} \\ \text{---} \text{OCl} \end{array}$ („Doppelsalz“ von unterchloriger Säure HOCl und Salzsäure HCl), da man kein CaCl_2 mit Alkohol aus dem Reactionsproducte extrahiren kann, und auch die geringe Zerfliesslichkeit des letzteren gegen die Anwesenheit des äusserst zerfliesslichen Chlorcalciums spricht. Die theoretische Stärke mit 49 Proc. Chlor erreicht der Chlorkalk jedoch fast nie, da ihm stets etwas Kalkhydrat beigemischt bleibt. Aus dem Chlorkalk wird alles aufgenommene Chlor durch Säuren entbunden, und kann so jederzeit wieder wirksam gemacht werden (Chlorbleiche, Desinfection):

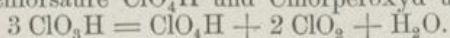


Uebrigens wirkt der Chlorkalk auch schon ohne Säurezusatz durch Sauerstoffabgabe bleichend; ebenso zersetzt er sich sehr allmählich beim längeren Aufbewahren, besonders am Licht. Die klare wässrige Lösung des Chlorkalks entwickelt nach dem Zusatz eines Kobaltsalzes (oder von Kobaltoxyd, auch von anderen Oxyden) beim Erwärmen einen regelmässigen Strom von Sauerstoff, indem das unbeständige Oxyd solchen fortwährend abgibt, aber sogleich auch wieder aus dem Chlorkalk, bis zu dessen Zerlegung, wieder aufnimmt. Es ist das ein bequemes und vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff. Mit Hilfe von Chlorkalk kann man in einfacher Weise auch Stickstoff gewinnen, da die wässrige Lösung beim Erhitzen mit Ammoniak dieses Gas liefert: $3 \text{CaOCl}_2 + 2 \text{NH}_3 = 3 \text{CaCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$.

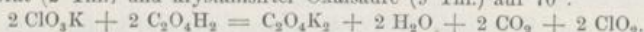
Durch die oxydirende Wirkung von klaren Bleichkalk- oder Bleichkalilösungen fällt aus einer Lösung von Mangansulfat braunschwarzes Mangansuperoxydhydrat; aus einer solchen von Bleinitrat, durch das weisse Chlorblei hindurchgehend braunes Bleiperoxyd; aus Kobaltoxydulnitrat schwarzes Kobaltoxydhydrat.

Chlorperoxyd, ClO_2 oder Cl_2O_4 .

Das Chlorperoxyd, seinem chemischen Verhalten nach ein gemischtes Anhydrid der chlorigen Säure und Chlorsäure und daher dem Stickstoffperoxyd NO_2 oder N_2O_4 , der sog. Untersalpetersäure entsprechend auch in wenig sachgemässer Weise „Unterchlorsäure“ genannt, gehört zu den explosiven Gasen. Es lässt sich durch Zusammenbringen von gepulvertem Kaliumchlorat ClO_3K und concentrirter Schwefelsäure erhalten. Dabei entsteht zunächst Chlorsäure ClO_3H , welche sich dann weiter in Ueberchlorsäure ClO_4H und Chlorperoxyd umsetzt:



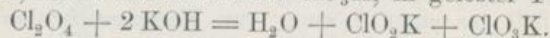
Nachdem man sich durch besondere Vorsichtsmaassregeln gegen eine etwaige Explosion geschützt hat, fügt man zu chemisch reinem Kaliumchlorat sehr allmählich das fünffache Gewicht concentrirter, in einer Kältemischung gut gekühlter Schwefelsäure und erwärmt im Wasserbade auf 20°, dann nach und nach bis auf 40°; das Gas wird durch angeschliffene oder angeschmolzene Glasröhren (unter Vermeidung von Kork und Kautschuk, welche Explosion hervorrufen) in trockenen Glaszylindern durch Luftverdrängung aufgefangen oder in einer Kältemischung condensirt. Noch leichter gelingt die Darstellung, indem man eine Mischung von 2 Thl. Kaliumchlorat und 9 Theilen kryst. Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 2 Vol. Wasser) übergiesst und langsam bis auf höchstens 60° erwärmt. Eine ähnliche Reaction erfolgt beim Erhitzen von Kaliumchlorat (2 Thl.) und krystallisirter Oxalsäure (9 Thl.) auf 70°:



Da in diesen Fällen das entweichende Gas durch CO_2 verdünnt ist, bietet diese Darstellung weniger Gefahr. Das entweichende gelbbraune Chlorperoxyd verdichtet sich in der durch eine Kältemischung abgekühlten Vorlage zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die vielleicht Cl_2O_4 ist, bei 10° siedet und ein tief braungelbes Gas liefert, das bei 30° die der Formel ClO_2 entsprechende Dichte hat. Bei sehr starker Abkühlung gibt das Chlorperoxyd rothe, dem Kaliumbichromat nicht unähnliche Krystalle, die bereits bei -76° schmelzen.

Durch den elektrischen Funken zerfällt das Chlorperoxydgas (2 Vol.) in Chlor (1 Vol.) und Sauerstoff (2 Vol.); Erhitzen auf 65° oder Belichtung durch die Sonne bewirken ebenfalls Zerlegung, die Berührung mit oxydirbaren Substanzen (Phosphor, Zucker etc.) meist unter heftiger Verpuffung. Ohne Gefahr kann man letztere sehr leicht demonstrieren, wenn man eine mit dem Finger oder mit einer Federfahne hergestellte Mischung etwa gleicher Theile von Zuckerpulver und vorher zerriebenem Kaliumchlorat mit einem in concentrirte Schwefelsäure eingetauchten langen Glasstab berührt; das in geringer Menge freiwerdende ClO_2 bewirkt die unter schön violetter Flammenfärbung durch das Kalium erfolgende Verbrennung des Zuckers mit dem Kaliumchlorat. — Lässt man zu unter Wasser am Boden eines Cylinders befindlichen Kaliumchloratkrystallen nebst einem kleinen Phosphorstückchen, etwas concentrirte Schwefelsäure durch ein enges Trichterrohr zufließen, so entzündet sich der Phosphor mit hell aufflammendem Licht.

Wasser löst bei 4° etwa sein 20-faches Volum Chlorperoxydgas. Neutralisirt man eine solche Lösung mit Alkali, so erhält man Kaliumchlorit ClO_2K , neben Kaliumchlorat ClO_3K , in gelöster Form:



Chlorige Säure, ClO_2H .

Die freie chlorige Säure ist weder rein noch in Lösung bekannt; das früher als „Chlorigsäureanhydrid, Cl_2O_3 “ angesprochene Gas ist ein Gemisch von ClO_2 und Cl_2 .

Um das chlorigsäure Kali oder Kaliumchlorit aus der vorstehend erwähnten mit 2 KOH neutralisirten Lösung von Cl_2O_4 zu isoliren, wird dieselbe unter der Luftpumpe bei 40—50° eingedunstet und das schwerlösliche chlorsaure Kali (Kaliumchlorat) möglichst durch Auskrystallisiren entfernt. Man setzt dann Alkohol zu, wobei Kaliumchlorat zurückbleibt und verdunstet die weingeistige Lösung des Kaliumchlorits.

Kaliumchlorit ClO_2K , dünne, hygroskopische Krystallnadeln. Geht bei 160° in ein Gemenge von Chlorid und Chlorat über.

Silberchlorit ClO_2Ag , aus dem vorigen mit Silbernitrat; aus heissem Wasser in gelben Schuppen.

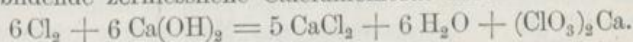
Bleichlorit $(\text{ClO}_2)_2\text{Pb}$, in Wasser gleichfalls schwerlösliche gelbe Schuppen oder Nadeln. Verpufft bei 100° .

Chlorsäure, ClO_3H .

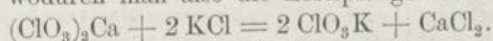
Die Chlorsäure ist nur in wässriger Lösung erhalten worden; ein Anhydrid Cl_2O_5 ist nicht bekannt, dagegen entstehen chlorsaure Salze oder Chlorate (neben Chloriten) beim Neutralisiren von Chlorperoxyd Cl_2O_4 mit Alkalien (s. o.).

Die wasserlöslichen chlorsauren Salze (das Kaliumsalz wurde zuerst 1786 von Berthollet erhalten) werden dargestellt durch Einwirkung von Chlorgas auf heisse Kalilauge, Kalkmilch und dgl. Hierbei entsteht zunächst ganz wie in der Kälte, ein Gemenge von Chlorid und Hypochlorit: (s. o.), in Folge der Erwärmung zerfällt aber das Hypochlorit: $3\text{ClOK} = 2\text{KCl} + \text{ClO}_3\text{K}$. Aus der Endgleichung $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} = 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_3\text{K}$ (s. o.) lässt sich also nur der Anfangs- und Endzustand des Processes, nicht aber die Bildung des wesentlichen intermediären Zwischenproducts, des Hypochlorits ersehen. Die Bildung des Kaliumchlorats kann man leicht zeigen, indem man gewaschenes Chlorgas durch ein weites Glasrohr in ziemlich concentrirte Kalilauge einleitet; das entstandene Salz scheidet sich sehr bald in Form glänzender Blättchen aus.

In der Technik stellt man durch Zuleiten von Chlor zu Kalkmilch (in gusseisernen Kesseln mit Rührwerk) das bei fehlender Kühlung schon in Folge der Selbsterwärmung der Mischung sich neben Chlorcalcium bildende zerfliessliche Calciumchlorat dar:

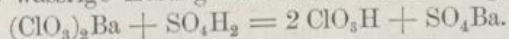


Fügt man zu der neutralisirten klaren Lösung Chlorkalium (2 Mol.) hinzu, so krystallisirt schwer lösliches **chlorsaures Kali** in monoclinen Tafelchen aus, wodurch man also die kostspielige Kalilauge spart:



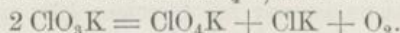
Kaliumchlorat wird technisch seit einigen Jahren auch durch Elektrolyse von concentrirten warmen Chlorkaliumlösungen gewonnen, indem man das Chlor auf die gleichzeitig gebildete Kalilauge (S. 136) weiter einwirken lässt.

Durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit wässriger Kieselflussssäure, oder bequemer des krystallisirten Baryumsalzes durch Schwefelsäure lässt sich eine wässrige Lösung der freien Chlorsäure gewinnen:

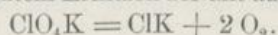


Die filtrirte farblose Lösung kann man im Vacuum unterhalb 40° bis zum specif. Gewicht 1.28 eindunsten; sie enthält dann 40 Proc. Chlorsäure und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{ClO}_3\text{H} + 7\text{H}_2\text{O}$. Beim weiteren Eindunsten oder Erwärmen der Lösung über 40° tritt jedoch Zersetzung ein; bei der Destillation geht zuerst Wasser, dann Ueberchlorsäure in die Vorlage über, während Chlor und Sauerstoff entweichen. Leicht oxydirbare Substanzen, wie Phosphor oder Alkohol,

werden durch die concentrirte Lösung von Chlorsäure entzündet. Schwefelwasserstoffwasser wird zu Schwefelsäure oxydirt. Wie die freie Säure schon in wässriger Lösung, entwickeln die chlorsauren Salze beim Erhitzen auf höhere Temperatur Sauerstoff; das bei 359° schmelzende Kaliumchlorat zerfällt gleich oberhalb dieser Temperatur, und wenn aus 100 Gramm 6·5 Liter Sauerstoff entwickelt sind, enthält der Rückstand 65—66 Proc. überchlorsaures Kali ClO_4K , aber kein Kaliumchlorat mehr:



Bei weiter fortgesetztem Erhitzen zerfällt auch das Kaliumperchlorat:



Chlorsaure Salze verpuffen auf's heftigste beim Zusammenreiben mit brennbaren Substanzen, beispielsweise beim Zerreiben einer ganz geringen Menge Schwefelblumen mit Kaliumchlorat in unglasirtem Porzellanmörser (mit umwickelter Hand). Auch beim Erhitzen mit Kohle tritt Verpuffung ein, und mit den kleinsten Quantitäten Cyankalium erfolgt heftige Explosion.

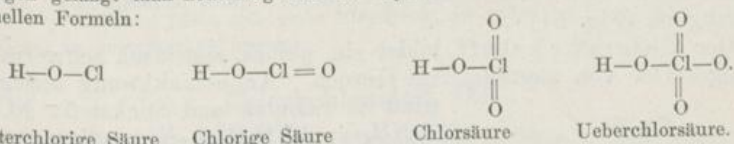
Ueberchlorsäure, ClO_4H .

Das überchlorsaure Kali oder Kaliumperchlorat entsteht aus dem Kaliumchlorat in der vorstehend angegebenen Weise, wenn man letzteres bis zum Dickflüssigwerden der Schmelze erhitzt; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt sich das Kaliumperchlorat (löslich in ca. 60 Theilen Wasser) leicht von dem sehr löslichen Kaliumchlorid trennen. Das Salz wird zur Darstellung der freien Ueberchlorsäure mit dem 4-fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure destillirt, solange das Uebergehende in der Vorlage noch zu dem krystallinischen Monohydrat $\text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ erstarrt; das Monohydrat (Schmelzp. 50°) zerfällt beim Erhitzen auf 110°, indem wasserfreie Ueberchlorsäure ClO_4H sich verflüchtigt, und ein höheres öliges Dihydrat $\text{ClO}_4\text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$, welches erst bei 203° siedet, zurückbleibt.

Die wasserfreie Ueberchlorsäure ClO_4H (Sdp. ca. 92°) bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende, höchst ätzende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und bei 15° wieder schmilzt. Spec. Gewicht 1·782 bei 15·5°. Von den verschiedenen Oxy Säuren des Chlors ist die Ueberchlorsäure die beständigste, wie schon aus ihren verschiedenen Bildungsweisen aus den niederen Säuren hervorgeht, und wird in wässriger Lösung durch Salzsäure, Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure nicht zerlegt. Die Säure lässt sich jedoch selbst im Dunkeln nicht aufbewahren, sondern zersetzt sich nach mehreren Tagen unter heftiger Explosion; eine solche erfolgt durch Ueberhitzung mitunter auch bei der Destillation, und sofort, wenn man die Flüssigkeit auf organische Substanzen auftröpfen lässt. Das überchlorsaure Kali und andere Perchlorate finden in der Feuerwerkerei Verwendung als Ersatz für die gefährlichen chlorsauren Salze. Die Perchlorate unterscheiden sich dadurch, dass sie selbst beim Kochen von Salzsäure nicht angegriffen werden und sich mit concentrirter Schwefelsäure unter 100° nicht zersetzen, von den so leicht angreifbaren Chloraten. Mit Ausnahme des durch seine Schwer-

löslichkeit charakteristischen Kalisalzes sind alle Perchlorate in Wasser leicht löslich. Mit den übermangansäuren Salzen sind sie isomorph.

Die Oxy Säuren des Chlors bilden im Anschluss an den Chlorwasserstoff eine aufsteigende Reihe: ClH , ClOH , ClO_2H , ClO_3H , ClO_4H . Unter der Annahme, das Chlor sei constant einwerthig, hat man während mehrerer Jahre für diese Verbindung folgende rationale Formeln benützt: $\text{Cl}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. Wie aus dem periodischen System und einer Anzahl mehr oder weniger neuer Beobachtungen sich ergibt, ist die Annahme einer wechselnden Valenz des Chlors gegenüber dem Sauerstoff als besserer Ausdruck der Thatsachen der constanten Einwerthigkeit vorzuziehen: das Chlor, ein Glied der siebenten Gruppe, ist im höchsten Falle siebenwerthig. Dementsprechend nimmt man an, dass im Chlorwasserstoff und in der unterchlorigen Säure das Chlor einwerthig sei, in der chlorigen Säure dreierwerthig, in der Chlorsäure fünfwerthig und in der Ueberchlorsäure siebenwerthig. Unter diesen Voraussetzungen gelangt man neuerdings für die Oxy Säuren des Chlors zu den nachstehenden rationalen Formeln:



Im Hinblick auf andere analoge Substanzen, sowie auf die Existenz höherer Hydrate (s. unten) betrachtet man die höheren Säuren des Chlors als Anhydridformen wie solche aus den verschiedenen unbeständigen Hydroxylverbindungen des Chlors durch Wasseraustritt abgeleitet werden können. Man hat dann: $\text{Cl}(\text{OH})$, unterchlorige Säure;

$\text{Cl}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_2\text{H}$, chlorige Säure; $\text{Cl}(\text{OH})_5 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3\text{H}$, Chlorsäure;

$\text{Cl}(\text{OH})_7 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_4\text{H}$, Ueberchlorsäure.

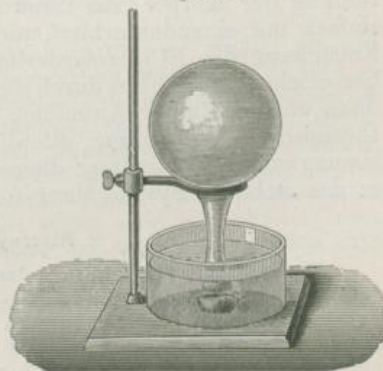
Die höchst hydroxylirten Verbindungen des Chlors sind für sich nicht bekannt; beispielsweise ist $\text{Cl}(\text{OH})_7$ für sich nicht dargestellt worden. Dagegen lassen sich die höheren Hydrate der Ueberchlorsäure aus $\text{Cl}(\text{OH})_7$ durch Austritt von nur 1 oder 2 Wassermoleculen ebenso wie die Ueberchlorsäure ClO_4H ableiten: $\text{Cl}(\text{OH})_7 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3\text{H}_3$, Hydrat Smp. 50° ; $\text{Cl}(\text{OH})_7 - \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3\text{H}_5$, Hydrat Sdp. 203° .

Chlorstickstoff, NCl_3 .

Der Chlorstickstoff wurde 1822 von Dulong entdeckt und anfänglich wegen seiner Eigenschaften „Dulong's explosives Oel“ genannt; die qualitative Zusammensetzung des Körpers entnahm der Entdecker der Thatsache, dass durch Kupfer eine Zerlegung in Kupferchlorür und reinen Stickstoff erfolgt.

Man erhält den Chlorstickstoff durch Einwirkung von Chlorgas auf eine gesättigte Salmiaklösung bei etwa 30° ; dazu füllt man einen dünnwandigen reinen und staubfreien Kolben (250 cub. cent.) mit Chlor durch Luftverdrängung und taucht denselben (Fig. 50) mit der Oeffnung nach unten hinreichend tief in die Salmiaklösung. Letztere befindet sich in einer geräumigen Porzellanschale. Unter die Oeffnung des Kolbens stellt man in die wässrige

Fig. 50.



Lösung eine kleine Bleischaale. Die Salmiaklösung steigt im Kolben empor: $\text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{Cl}_2 = \text{NCl}_3 + 4 \text{HCl}$ und bald sammelt sich der gebildete Chlorstickstoff als gelber Oeltropfen auf der Oberfläche der aufsteigenden Flüssigkeit. Der Tropfen fällt gewöhnlich von selbst in die untergestellte Bleischaale, welche man mit einer Zange herausnimmt um durch Berühren des Oels mit einer in Terpentinöl getauchten Feder, die man an einen meterlangen Stock befestigt hat, den Chlorstickstoff zur Explosion zu bringen. Letztere erfolgt unter Flammenerscheinung mit erschütterndem Knall. Reinen Chlorstickstoff NCl_3 erhält man auf diese Weise jedoch nur bei genügend langer Einwirkung des Chlors. — Bei Elektrolyse einer Salmiaklösung scheidet er sich am positiven Pol aus. Bedeckt man eine solche Lösung mit einer millimeterdicken Schicht von Terpentinöl, so explodiert jeder aufsteigende Tropfen unverzüglich (Fig. 51).

Der Chlorstickstoff bildet ein gelbes, spezifisch schweres und flüchtiges Oel von angreifendem Geruch. Ammoniaklösung zerlegt ihn

Fig. 51.



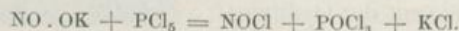
glatt in Salmiak und Stickstoff: $\text{NCl}_3 + 4 \text{NH}_3 = 3 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$, und concentrirte Salzsäure, seiner Bildung entgegengesetzt, in Salmiak und Chlor: $\text{NCl}_3 + 4 \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{Cl}_2$. Er explodiert ($2 \text{NCl}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{Cl}_2$) bei der leisesten Berührung durch manche Körper, wie Terpentinöl, Kautschuk, Phosphor, Arsen etc., durch andere dagegen nicht. Mit geschmolzenem Chlorealcium getrockneter Chlorstickstoff explodiert besonders leicht bei der Belichtung; ebenso beim Erhitzen auf etwa 90° .

Der leichte Zerfall der sämtlichen Halogenverbindungen des Stickstoffs, begleitet von einer grossen Wärmeentwicklung, welche die plötzliche enorme Ausdehnung der freiwerdenden Gase — eine Explosion — veranlasst, macht es begreiflich, dass umgekehrt eine directe Bildung der Körper aus ihren Elementen, etwa indem man letztere einfach mit einander erhitzt, nicht möglich ist. Nur wenn man die zur Entstehung des NCl_3 erforderliche Wärmemenge in geeigneter Form herbeischafft (wie oben durch die Bildung des gelösten Chlorwasserstoffs), dann entsteht (unter Aufnahme von 38 Cal. für's Molekül) diese „endothermische“ Verbindung, allerdings nur um bei der geringsten Veranlassung unter Entbindung dieses beträchtlichen Wärmequantums wieder in das stabilere System ihrer Componenten zu zerfallen.

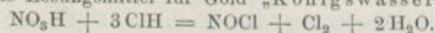
Nitrosylchlorid, NOCl.

Nitrosylchlorid NOCl entsteht durch directe Vereinigung von Chlor und Stickoxyd:
 $2 \text{NO} + \text{Cl}_2 = 2 \text{NOCl}$.

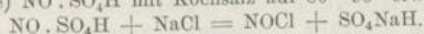
Als Chloranhydrid der salpetrigen Säure auch durch Einwirkung von PCl_5 auf Kaliumnitrit:



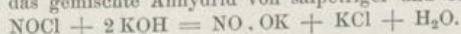
Neben freiem Chlor beim Erwärmen eines Gemisches von Salzsäure und Salpetersäure, welches als das Lösungsmittel für Gold „Königswasser“ benannt wurde:



Am bequemsten erhält man Nitrosylchlorid, wenn man die Bleikammerkrystalle (Nitrosylschwefelsäure) $\text{NO} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ mit Kochsalz auf $80-90^\circ$ erwärmt:

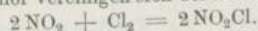


Das Nitrosylchlorid ist ein gelbrothes Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer ebensolchen Flüssigkeit verdichtet, die bei -5° siedet. Mit Metallchloriden bildet es gut krystallisierende sublimirbare Doppelverbindungen. Basischen Oxyden gegenüber verhält es sich wie das gemischte Anhydrid von salpetriger und Chlorwasserstoffsäure:



Nitrylchlorid, NO_2Cl .

Stickstoffperoxyd und Chlor vereinigen sich bei höherer Temperatur zu Nitrylchlorid



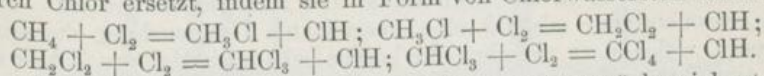
Dieses „Chloranhydrid der Salpetersäure“ entsteht auch aus POCl_3 und Silbernitrat:



Nitrylchlorid bildet eine gelbe Flüssigkeit, die schon bei $+5^\circ$ siedet und sich mit Wasser zu Salpetersäure umsetzt.

Chlorkohlenstoff, CCl_4 .

In mehreren Fällen sind die Chloratome im Stande, den Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe (S 102.) Atom für Atom zu ersetzen; man erhält so schliesslich die wasserstofffreien Chlorkohlenstoffe, die indessen weit weniger zahlreich und wichtig sind, als ihre ebengenannten Darstellungsmaterialien. Lässt man beispielsweise Chlorgas auf Methan CH_4 einwirken, dann werden die Wasserstoffatome des letzteren successive durch Chlor ersetzt, indem sie in Form von Chlorwasserstoff austreten:



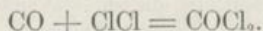
Der chemische Vorgang wird als „Substitutionsprocess“ bezeichnet; die entstandenen chlorhaltigen Abkömmlinge des Methans sind „Substitutionsproducte“ desselben. Diese Verbindungen lassen sich auch noch nach anderen Methoden gewinnen; CH_3Cl beispielsweise aus Holzgeist und Salzsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Einzelne derselben sind von grossem Interesse für die organische Chemie, wohin ihre nähere Besprechung gehört.

CH_3Cl , Monochlormethan, Methylchlorid ($\text{CH}_3 = \text{Methyl}$), ätherisch riechendes Gas; Sdp. -23° . — CH_2Cl_2 , Dichlormethan, flüssig; Sdp. $+41.5^\circ$. — CHCl_3 , Trichlormethan, Chloroform. Farblose, eigenthümlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; dient als Anaestheticum. Spec. G. 1.526; Sdp. 63° . — CCl_4 , Tetrachlormethan, Chlorkohlenstoff. Dem Chloroform durchaus ähnliche, leicht bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit. Specif. Gew. 1.632; Sdp. 76.5° . — Von höheren Chlorkohlenstoffen seien genannt: Perchloräthan, C_2Cl_6 , campherähnlich riechende, sehr flüchtige Krystalle, schmelzen und siedend unter gewöhnlichem Druck bei 185° . — Perchloräthylen, C_2Cl_4 . Eigenartig riechendes Liquidum. Sdp. 121° .

Kohlenoxychlorid, Carbonylchlorid, COCl_2 .

Die Vereinigung gleicher Volume Kohlenoxyd und Chlorgas vollzieht sich rasch im Sonnenlicht (daher auch der Name Phosgengas), ebenso beim Ueberleiten der Gase über glühenden Platinschwamm oder durch eine 4 Centimeter lange, mit Thierkohle beschickte Glasröhre.

Das Sonnenlicht wirkt wesentlich durch Lockerung der Chloratome; Platinschwamm und Thierkohle als sogenannte Contactsubstanzen, indem sie die Gasmolecüle an ihrer Oberfläche (unter Freiwerden von Condensationswärme) verdichten und so ihr Zusammentreten erleichtern:



Das Kohlenoxychlorid oder Phosgengas (von Davy 1811 wegen seiner Entstehung im Lichte, φῶς, benannt), ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, erstickendem Geruch und wirkt äusserst irritierend auf die Schleimbäute. Beim Durchleiten durch eine stark abgekühlte Röhre verdichtet es sich zu einer bei $+8^\circ$ siedenden Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1.432 bei 0° . In Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroin) ist das Kohlenoxychlorid leicht löslich; von kaltem Wasser wird es sehr langsam, von heissem rasch zerlegt ($\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$).

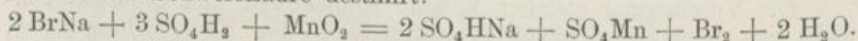
Kohlenstoffverbindungen gegenüber erweist sich die Substanz als sehr reactionsfähig und findet namentlich bei der Bereitung künstlicher Theerfarbstoffe Verwendung.

7. Brom.

Br = 79.96.

Das durch seine Stellung im periodischen System der Elemente und sein Gesamtverhalten dem Chlor nahe verwandte Brom wurde von Balard 1826 in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckt. Derselbe veröffentlichte alsbald eine ausgedehnte Untersuchung des neuen Körpers, welchen er zwischen die bereits bekannten Halogene Chlor und Jod einreihete und dem er den Namen Brom gab (von βρῶμος, Gestank). In der Natur findet sich Brom zwar nicht in freiem Zustande, ist aber als ein beständiger Begleiter des Chlors weit verbreitet; zugleich mit Chlornatrium enthält das Meerwasser in freilich viel geringerer Menge auch Bromnatrium sowie Brommagnesium (0.3 bis 1.3 Proc. seines Gehalts an festen Salzen), welche äusserst leicht löslich sind und daher bei dem Auskrystallisiren des Chlornatriums aus dem durch Verdunsten eingedampften Meerwasser in der Mutterlauge zurückbleiben und sich deshalb zuletzt in den obersten Schichten der auf diesem Wege gebildeten Salzlagere ausscheiden. In der That gewinnt man von den ca. 600 Tonnen Brom, welche die jetzige Jahresproduction bilden, etwa 400 t aus den in Stassfurt über dem Steinsalzlager auftretenden Abraumsalzen; das übrige grösstentheils ebenso in amerikanischen Salinen, wenig aus Chilisalpeter und Asche von Seepflanzen. In die Soolquellen, wie in Hall und in Kreuznach, sind die Bromsalze, wie auch das Chlornatrium, durch das Auslaugen grosser Salzlagere hineingekommen.

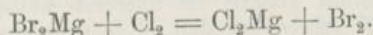
Freies Brom lässt sich in ganz derselben Weise darstellen wie das Chlor, indem man ein Gemisch von Bromnatrium, Braunstein und mässig verdünnter Schwefelsäure destillirt:



Das hierbei entweichende Brom verdichtet sich in einer gut gekühlten Vorlage zu dunkelbraunrothen Tropfen; um es rein zu erhalten,

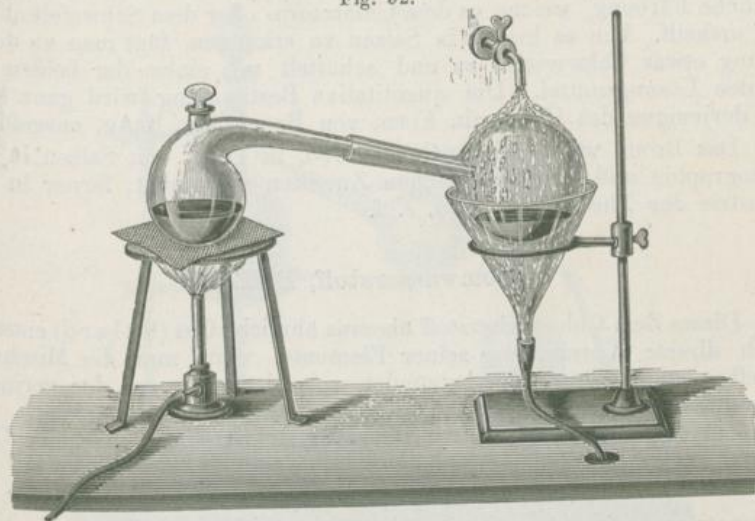
kann man es nochmals über Schwefelsäure, welche das Wasser aufnimmt, rectificiren (Fig. 52) und die ersten, etwa vorhandenes Chlorbrom enthaltenden Antheile gesondert auffangen.

Aus Brommagnesiumlösungen wird das Brom durch Chlor frei gemacht:



Dem entsprechend gewinnt man in Stassfurt und in den amerikanischen Salinen das Brom, indem man Chlor in die an Brommagnesium reichen Endlaugen einleitet, welche in Sandsteinthürmen über Kugeln von gebranntem Thon herunterrieseln; die Stärke des Chlorstroms ist möglichst so zu reguliren, dass genau das vorhandene Brom in Freiheit

Fig. 52.



gesetzt wird, da ein zuviel oder zu wenig an Chlor Verluste nach sich zieht. Das rohe Brom wird von den Verunreinigungen durch Destillation aus grossen Glasretorten, vom Chlorbrom auch durch Schütteln mit festem Bromnatrium befreit.

Brom ist eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, sehr flüchtig und von durchdringendem, angreifendem Geruch. Auf die Haut gebracht, erzeugt es rasch schmerzhaftes und schwer heilende Wunden. Reines Brom erstarrt bei -7.3° zu einer rothbraunen, schwach metallglänzenden, schuppigen Krystallmasse; sein Siedepunkt liegt bei 63° . Bei 0° hat es das specifische Gewicht 3.187 (Wasser = 1); die Dichte der Dämpfe ist 5.53 (Luft = 1) oder 79.7 (Wasserstoff = 1).

In Wasser löst sich das Brom in nicht unbedeutender Menge unter brauner Färbung auf, und bildet Bromwasser, das in 100 Theilen Wasser etwa 2.6 Theile Brom enthält. Wenn man diese Lösung auf nahezu 0° abkühlt, so scheidet sich, wie beim Chlor, ein Hydrat $\text{Br}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ ab, das jedoch schon bei Zimmertemperatur in seine Bestandtheile zerfällt. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich

das Brom mit Leichtigkeit unter orangerother bis brauner Färbung; allmählich wird der Wasserstoff der organischen Lösungsmittel jedoch durch Brom substituirt, indem er selbst als BrH austritt.

Mit Schwefel und Phosphor verbindet sich das Brom sehr energisch; mit metallischem Kalium reagirt es äusserst heftig, es kann dagegen mit Natrium auf 200° erhitzt werden, ohne dass Reaction erfolgt; auch mit den Schwermetallen vereinigt sich Brom leicht. Unlöslich in Wasser sind die „Bromide“ des Silbers, Kupfers und Quecksilbers; schwerlöslich ist dasjenige des Bleis. Mit Sauerstoff oder Kohlenstoff verbindet sich Brom nicht direct.

Durch seine Eigenschaften und die Bildung einer braungelben wässrigen Lösung ist Brom leicht kenntlich, charakteristisch ist auch die nämliche Färbung, welche es dem Chloroform oder dem Schwefelkohlenstoff ertheilt. Um es hieran in Salzen zu erkennen, fügt man zu deren Lösung etwas Chlorwasser zu und schüttelt mit einem der beiden genannten Lösungsmittel. Die quantitative Bestimmung wird ganz ähnlich derjenigen des Chlors, in Form von Bromsilber, BrAg, ausgeführt.

Das Brom wird, wie auch das Jod, in Form von Salzen in der Photographie und zu medicinischen Zwecken verwendet; ferner in der Industrie der Theerfarbstoffe u. s. f.

Bromwasserstoff, BrH.

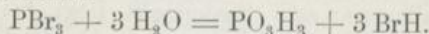
Dieses dem Chlorwasserstoff überaus ähnliche Gas (Balard) entsteht durch directe Vereinigung seiner Elemente, wenn man die Mischung derselben stark erhitzt oder entzündet, wobei jedoch wegen der geringen Verwandtschaft der beiden Bestandtheile keine Explosion erfolgt.

Zur Entwicklung von Bromwasserstoff kann man wie beim ClH, in den Verhältnissen der Gleichung:

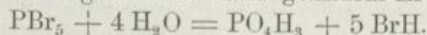


Bromnatrium mit Schwefelsäure (3 Thle. Säure: 1 Wasser) zersetzen, erhält jedoch etwas Brom und SO₂ in's entweichende Gas, so dass man dasselbe über feuchten amorphen Phosphor streichen lassen muss.

Um die angedeuteten Verunreinigungen zu vermeiden, ist für die Darstellung des Bromwasserstoffs Zersetzung von flüssigem Phosphortribromid oder von festem Phosphorpentabromid durch Wasser vorgeschlagen worden. Man lässt das flüssige Phosphortribromid (3 Thle.) allmählich aus einem Tropftrichter zu Wasser (1Thl.) zuffliessen, indem man vorsichtig erwärmt:

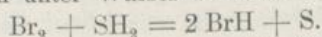


Nimmt man, was sich mehr empfiehlt, festes Phosphorpentabromid, so muss das Wasser langsam und unter gelindem Erwärmen zutropfen:



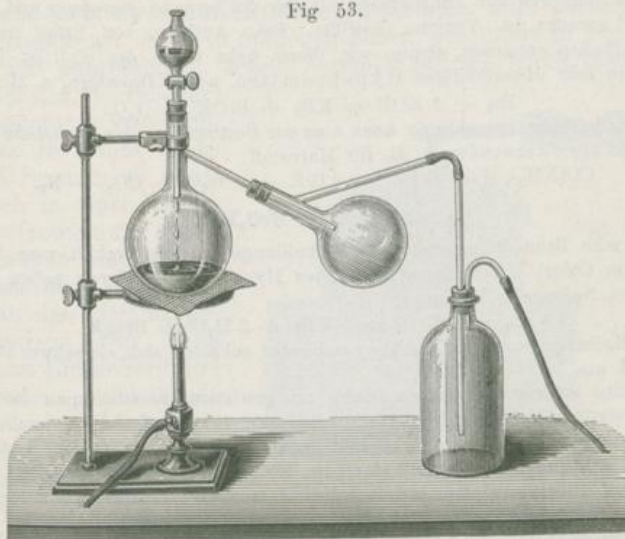
Man kann auch die Darstellung und Zersetzung des Bromphosphors in eine einzige Operation vereinigen, indem man zu einer Mischung von 1 Theil rothem Phosphor und 2 Thln. Wasser 10 Thle. Brom zutropfen lässt und schliesslich erwärmt (Fig. 53).

Zur Darstellung einer wässrigen Lösung von BrH nimmt man, statt wie im vorigen Falle nur 2 Thle. Wasser, deren etwa 15 und destillirt zuletzt über; oder man erwärmt Bromnatrium oder Bromkalium mit verdünnter Schwefelsäure; bisweilen leitet man auch Schwefelwasserstoffgas zu Brom, das sich unter Wasser befindet:



Bromwasserstoff ist ein farbloses, stechend und erstickend riechendes, an der Luft sehr stark rauchendes Gas. Zu einer Flüssigkeit verdichtet es sich bei -73° , und erstarrt beim Verdunsten unter vermindertem Druck eisartig. Das Gas wird von Wasser sehr heftig absorbiert, so dass man sich bei seiner Verwendung verschiedener Vorsichts-

Fig. 53.



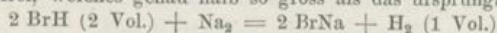
maassregeln zu bedienen hat, um Zurücksteigen und dgl. zu vermeiden. Die bei 0° gesättigte wässrige Lösung des Bromwasserstoffs hat das specif. Gewicht 1.78; kühlt man dieselbe unter Einleiten von BrH-gas in einer Kältemischung ab, so scheidet sich ein nur bei tiefen Temperaturen existenzfähiges Hydrat $\text{BrH} + 2\text{H}_2\text{O}$ krystallinisch ab (Schmp. -11.3°).

Unterwirft man verdünnte oder concentrirte Bromwasserstofflösungen der Destillation, so entweicht im ersten Falle zunächst hauptsächlich Wasser, im zweiten gasförmige Säure; indem hierbei der Siedepunkt steigt, destillirt unter gewöhnlichem Druck stets zuletzt bei 126° eine wässrige Säure von specifischem Gewichte 1.49 bei 14° , mit 48.2 Proc. BrH; die Zusammensetzung hängt jedoch vom Druck ab, unter dem man destillirt.

Trockener BrH ist für sich allein noch bei hohen Temperaturen beständig. Durch Chlor wird er sofort in ClH und Br zerlegt. In wässriger Lösung tritt der Bromwasserstoff als starke Säure auf und löst alle Metalle, die auch von Salzsäure gelöst werden. Seine Salze,

die Bromide, sind den Chloriden hinsichtlich Krystallform, Schmelztemperatur, Flüchtigkeit, Löslichkeit in Wasser und Zersetzbarkeit durch letzteres vollkommen ähnlich.

Zersetzt man das Bromwasserstoffgas durch Erhitzen mit Natrium, so wird ein Wasserstoffvolum frei, welches genau halb so gross als das ursprüngliche Gasvolum ist.

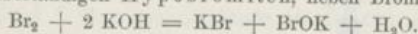


Oxyde und Oxysäuren des Broms.

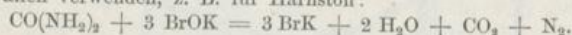
Von solchen ist bisher nur die Existenz der unterbromigen Säure, BrOH , und der Bromsäure, BrO_3H , sowie ihrer Salze, festgestellt.

Unterbromige Säure, BrOH .

Die wässrige Lösung der Säure wird, genau wie diejenige der unterchlorigen Säure, durch Digeriren von Bromwasser mit Quecksilberoxyd gewonnen und, da sie sich oberhalb 60° zersetzt, im Vacuum destillirt. Beim Auflösen von Brom in verdünnten wässrigen Alkalien entstehen, ebenso wie dieses beim Chlor der Fall ist, in der Kälte Lösungen von sehr unbeständigen Hypobromiten, neben Bromiden, z. B.:

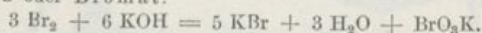


Eine solche alkalische Bromlösung kann man zur Bestimmung des Stickstoffs in Gasform in manchen Fällen verwenden, z. B. für Harnstoff:



Bromsäure, BrO_3H .

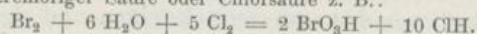
Löst man Brom in concentrirten Alkalilauge auf, so erhält man (analog dem Vorgang beim Chlor) durch zuerst gebildetes Hypobromit hindurch neben Brommetall bromsaures Salz oder Bromat:



Das Kaliumbromat und das Baryumbromat scheiden sich als schwer lösliche Salze krystallinisch aus.

Um eine wässrige Bromsäurelösung zu gewinnen, zersetzt man Baryumbromat mit der theoretisch erforderlichen Menge Schwefelsäure, und dunstet nach Beseitigung des schwefelsauren Baryts das farb- und geruchlose Filtrat unter der Luftpumpe ein. Man kann die Lösung wie die der Chlorsäure, bis zur Zusammensetzung $\text{BrO}_3\text{H} + 7 \text{ H}_2\text{O}$ mit 50.6 Proc. Bromsäure concentriren, ohne dass Zerfall eintritt. In ihrem Gesamtverhalten ist die Bromsäure der Chlorsäure sehr ähnlich.

Freie Bromsäure entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Bromwasser, ebenso aus Brom und unterchloriger Säure oder Chlorsäure z. B.:



Chlorbrom, BrCl . Flüssigkeit, bei tieferen Temperaturen aus den Elementen entstehend und von $+10^\circ$ an wieder in dieselben zerfallend. Mit Wasser bildet Chlorbrom ein Hydrat $\text{BrCl} + 10 \text{ H}_2\text{O}$, Schmp. 7° , in mehr Wasser löslich.

Bromstickstoff entsteht als dunkelrothes sehr explosives Oel, wenn man den Chlorstickstoff mit einer wässrigen Lösung von Bromkalium übergiesst.

Nitrosylbromid, NOBr . Kühlt man Brom in einer Kältemischung auf etwa -15° ab und leitet Stickoxydgas ein, so entsteht als braunschwarze Flüssigkeit Nitrosylbromid NOBr . Dasselbe beginnt bereits bei -2° unter Entweichen von Stickoxyd sich zu zersetzen. Hierbei bleibt bei Zimmertemperatur eine dunkelbraune Flüssigkeit, NOBr_2 , Nitrosyltribromid zurück, das bei 22.5° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Bromkohlenstoff, CBr_4 . Diese Substanz, ein Substitutionsproduct des Methans (S. 151), bildet glänzende Tafeln vom Schmp. 92.5° .

Bromoform, CHBr_3 , ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 151° .

8. Jod.

J = 126.86.

An die Elemente Fluor, Chlor und Brom reiht sich als weiteres Halogen das Jod an, das 1811 von Courtois in einer Soda gefunden wurde, die man aus der Asche von Meeresalgen gewonnen hatte. Das neue Element, dem man wegen der violetten Farbe seines Dampfes alsbald den Namen Jod gab (von *ιωειδής*, veilchenfarbig) wurde namentlich von Gay-Lussac 1813 genauer untersucht.

Wie das Brom ist auch das Jod ein steter Begleiter des Chlors und tritt ebensowenig wie jene in freiem Zustande auf. Man trifft vielmehr in der Regel Jodide oder Jodate des Natriums, Kaliums, Calciums und Magnesiums, stets zwar nur in geringen Mengen, aber in ausserordentlicher Verbreitung. Auch in manchen Erzen, besonders in Phosphoriten, hat man Jod aufgefunden. Einen Sammler für die leicht löslichen Jodsalze bildet das Meerwasser:

hier begegnet man zwar dem Jodnatrium in kaum nachweisbaren Spuren, es häuft sich jedoch in einer Menge, welche die Gewinnung lohnt, in den Tangen und Algen an, die massenhaft in Küstendländern an den Strand gespült werden. Der beim vorsichtigen Einäschern dieser Pflanzen verbleibende Salzrückstand wird in Schottland unter dem Namen „Kelp,“ in der Normandie

als „Varech“ auf Jod verarbeitet. Eine noch grössere, doch naturgemäss gleichfalls begrenzte Production von Jod liefert seit nahezu 20 Jahren der südamerikanische Natronsalpeter. Er enthält Jod bis zu ca. 0.5 Proc. und dient augenblicklich als hauptsächliches Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Körpers. Ausserdem findet sich das Jod in manchen die Resorption von Drüsenanschwellungen u. a. bewirkenden Mineralwassern, besonders in Hall in Oesterreich und in der Adelheidsquelle in Bayern, woraus sich sofort ergibt, dass viele Steinsalzlager jodhaltig sind.

Das Jod lässt sich nach Vorstehendem nur in beschränkten Quantitäten gewinnen, aus Kelp oder Varech isolirt man es, indem man dieselben auslaugt, durch Concentriren und Abkühlen die schwerer löslichen Salze entfernt, die Mutterlauge hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich Schwefel abscheidet und Schwefelwasserstoff entweicht, und unter erneutem Zusatz von Schwefelsäure mit Braunstein destillirt (Fig. 54).

Die flaschenförmigen, aneinander gereihten Vorlagen haben eine Länge von ca. 0.8 Meter und besitzen nach unten eine Oeffnung zum Abfluss des mitcondensirten Wassers. Man kann das Jod aus der jodnatriumhaltigen Mutterlauge auch durch Einleiten einer gerade genügen-

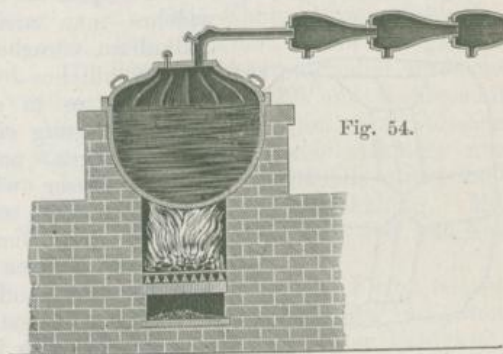
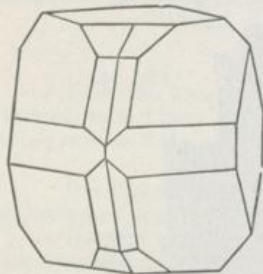


Fig. 54.

den Menge Chlor abscheiden: $2\text{JNa} + \text{Cl}_2 = 2\text{ClNa} + \text{J}_2$, da es aus seinen nicht Sauerstoff enthaltenden Metallverbindungen durch das Chlor verdrängt wird; das ausgeschiedene Jod wird abfiltrirt, getrocknet und sublimirt. Die Sublimation nimmt man in grossen eisernen Retorten vor, welche in geräumige Vorlagen einmünden, in denen das Jod sich krystallinisch absetzt.

Der südamerikanische Salpeter enthält das Jod theils als Jodat, in kleinerer Menge als Jodid. Der in Form von Jodat vorhandene Antheil wird durch Einleiten einer passenden Menge von schwefeliger Säure ausgefällt: $2\text{JO}_3\text{H} + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{J}_2 + 5\text{SO}_4\text{H}_2$, aus dem Filtrat durch Einengen und Krystallisirenlassen eine weitere Menge des Salpeters entfernt und das nunmehr vollständig als Jodid vorhandene Jod durch Einleiten von Chlor gleichfalls ausgefällt. Häufig gewinnt man das Jod auch durch Zusatz von schwefeliger Säure oder Eisenvitriol und Kupfervitriol als in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Kupferjodür Cu_2J_2 : $2\text{KJ} + 2\text{SO}_4\text{Fe} + 2\text{SO}_4\text{Cu} = \text{Cu}_2\text{J}_2 + (\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2$, welches man meist mittelst Pottasche auf Jodkalium verarbeitet.

Fig. 55.



Käufliches Jod lässt sich dadurch reinigen, dass man es in eine Jodkaliumlösung bis zu deren Sättigung einträgt und zuerst die Verunreinigungen, und sodann das meiste Jod durch Wasser wieder ausfällt. Man filtrirt, wäscht, trocknet unter einer Glocke über hygroskopischem Calciumnitrat, und destillirt zweimal über etwa 5 Proc. Aetzbaryt, um Feuchtigkeit und Jodwasserstoff ganz zu beseitigen.

Das Jod hat ein grosses Krystallisationsvermögen und ist im festen Zustande überhaupt noch nicht amorph beobachtet worden. Es bildet einen krystallinischen metallglänzenden, schwarzgrauen Körper und aus Alkohol, Eisessig oder Jodwasserstoffsäure erhält man wohlausgebildete rhombische Krystalle (Fig. 55). Das spezifische Gewicht des festen Jods ist 4.95 bei 17°. Bei ca. 110° beginnt es zu sublimiren, und im luftleeren Raume sublimirt es rasch, ohne vorher zu schmelzen. Unter gewöhnlichem Druck schmilzt es bei 114° zu einer rothbraunen Flüssigkeit und siedet bei 184°.

Das Jod verflüchtigt sich schon beim Liegen in offenen Gefässen und verwandelt sich beim Erwärmen an der Luft in einen schönen violetten Dampf; wenn der Dampf gesättigt ist, erscheint derselbe schon in dünnen Schichten undurchsichtig und dunkelviolett.

Es besitzt einen schwachen, chlorähnlichen Geruch, wirkt äusserlich ätzend und theils local irritirend, theils auf die Entfernung reizend und selbst paralyisirend. Es färbt die Haut intensiv braun. In grösseren Dosen wirkt Jod toxisch.

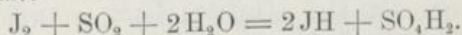
Bis zu einer Temperatur von 600° entspricht die Dampfdichte des Jods genau der Molecularformel J_2 . Bei noch stärkerem Erhitzen dissociirt sich das Jodmolecul nach und nach in isolirte Atome J; dieser Zerfall ist bei 1700° vollständig. Durch den elektrischen Funken wird

das Jod schon bei 214°, und zwar auf die Dauer von mehreren Stunden theilweise dissociirt. Beim Brom bemerkt man in sehr hohen Temperaturen nur eine geringe Abnahme des Moleculargewichts. Das Chlorgas endlich besitzt noch bei 1200° die Moleculargrösse Cl., und scheint sonach noch schwieriger wie das Brom in Atome zu zerfallen. Eine Folge von Dissociation ist wohl auch die Erscheinung, dass belichtetes Chlor, Brom und Jod ungleich reactionsfähiger sind, wie im Dunkeln, z. B. bei der Entzündung des Chlorknallgases (S. 140).

In Wasser löst sich das Jod nur sehr wenig (1 Thl. in ca. 6000 Thln.) und bildet damit kein Hydrat wie Chlor und Brom; weit leichter wird es von den wässrigen Lösungen des Jodwasserstoffs oder Jodkaliums aufgenommen. In Alkohol und Aether ist es leicht mit gelber bis rothbrauner Farbe löslich, ebenso mit rosarother bis violetter Farbe in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Wie Fluor, Chlor und Brom vermag auch das Jod sich mit den meisten Elementen direct zu vereinigen. Mit Wasserstoff verbindet es sich nur in höherer Temperatur (s. u.). Mit Chlor, Brom, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Wismuth, Bor, Silicium, Zinn, erfolgt zum Theil sehr energische Reaction. Mit Sauerstoff kann man Jod am leichtesten auf indirectem Wege vereinigen, mit Stickstoff und Kohlenstoff sogar nur auf solche Weise. Alle diese Verbindungen sind indessen gegen höhere Temperaturen, wie gegen Wasser oder Alkalien nur wenig beständig. Die meisten Jodmetalle sind gleichfalls direct darstellbar, häufig unter starker Wärme- und Lichtentwicklung. Mit Kalium tritt äusserst heftige Reaction ein, während man Jod mit Natrium unbedenklich zusammenschmelzen kann.

Freies Jod ist leicht zu erkennen an der violetten Farbe seines Dampfes und an der charakteristischen Färbung, die es selbst in Spuren dem Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ertheilt, an seiner Fähigkeit, Stärkekleister unter Bildung einer eigenthümlichen Verbindung blau zu färben (eine der empfindlichsten Reactionen). Zur quantitativen Bestimmung löst man Jod in Jodkalium und setzt dazu aus einer Messburette eine starkverdünnte wässrige Lösung von Schwefeldioxyd mit bekanntem Gehalt:



In Wasser unlöslich sind namentlich scharlachrothes Quecksilberjodid, gelbgrünes Quecksilberjodür, gelbes Jodsilber, Jodblei, Thalliumjodür, braunschwarzes Palladiumjodür. Von den Metalljodiden ist auch Jodkalium nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig.

Jodwasserstoff, JH.

Während Chlor- und Bromwasserstoff sich aus den Elementen unter Wärmentwicklung bilden, bedarf der Jodwasserstoff in Folge der geringen Verwandtschaft seiner Bestandtheile zu seiner Entstehung aus freiem Jod und Wasserstoff der Wärmezufuhr von aussen. Diese beiden Substanzen vereinigen sich daher ($\text{JJ} + \text{HH} = \text{JH} + \text{JH}$), wenn man sie durch eine schwach glühende Röhre leitet, besonders in Gegenwart von Platinschwamm; da aber fertiger Jodwasserstoff entgegengesetzt

seiner vorstehenden Bildungsgleichung, schon bei 180° eine langsame, bei 500° eine (bis zu $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge) rasch fortschreitende theilweise Zersetzung in seine Componenten erleidet, ist auch die Bildung aus denselben auf directem Wege keine ganz vollständige.

Man kann jedoch einen sehr reinen JH gewinnen, wenn man mit dem entstandenen Gase Wasser sättigt; erhitzt man sodann die rauchende wässrige Lösung, so entwickelt sich ein regelmässiger Strom von JH, der durch Ueberleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Das Jodwasserstoffgas lässt sich nicht aus Jodiden darstellen, also etwa aus Jodkalium und starker Schwefelsäure, da es noch weit leichter als der Bromwasserstoff, sofort auf die SO_4H_2 reducirend einwirkt und Jod abgeschieden wird.

Eine bequeme Bereitungsweise des Jodwasserstoffs beruht dagegen auf der Zersetzung des Phosphortrijodids durch Wasser, wobei nebenher phosphorige Säure entsteht: $\text{PJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{JH} + \text{PO}_3\text{H}_3$.

Diese Darstellung lässt sich in einer Operation ausführen und das Phosphortrijodid im Augenblick seiner Entstehung durch Wasser zersetzen, indem man zu 100 Theilen Jod, das man mit 10 Theilen Wasser befeuchtet, einen Brei von 5 Theilen rothen Phosphors mit 10 Theilen Wasser, anfänglich äusserst langsam zufließen lässt, wobei nur ganz zuletzt erwärmt wird. — Man kann auch, was für eine ruhige Gasentwicklung vorzuziehen ist, 1 Theil gelben Phosphor in trockenem Schwefelkohlenstoff lösen, 12 Theile Jod eintragen, nach der sofort unter Selbsterwärmung stattgehabten Bildung von PJ_3 den Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbade abdestilliren und nun aus einem Tropftrichter zu dem, nach dem Erkalten als feste Masse zurückgebliebenen PJ_3 Wasser, oder noch weit besser, bereits gesättigte wässrige Jodwasserstofflösung zufließen lassen (vgl. Fig. 53 auf S. 155). Das Gas entwickelt sich so bei der geringsten Erwärmung in raschem leicht regulirbarem Strome. — Es ist auch vorgeschlagen worden, JH durch Erwärmen von Jod mit organischen Substanzen, z. B. mit Colophonium oder Copaivaöl, welche den Wasserstoff leicht an dasselbe abgeben, zu entwickeln.

Der **Jodwasserstoff** ist ein farbloses Gas, das an feuchter Luft stark raucht. Da es sich in Wasser äusserst leicht löst und auch das Quecksilber angreift, fängt man es am besten in trockenen Flaschen durch Luftverdrängung auf, indem man es durch Glasröhren bis auf den Boden führt. In Folge des hohen Atomgewichts des Jods hat das Gas das specifische Gewicht 4.4 und wiegt mithin ein Liter desselben 5.7 Gramm. Bei 0° verdichtet es sich durch den Druck von 4 Atmosphären, bei -17.8° durch 2 Atmosphären zu einer Flüssigkeit, welche nach Faraday bei -55° eisartig erstarrt. Trockenes Jodwasserstoffgas bleibt bei Lichtabschluss völlig unverändert; Sonnenlicht bewirkt einen nur langsam fortschreitenden, durch Joddämpfe kenntlichen Zerfall in Jod und Wasserstoff, der indessen zuletzt vollständig ist. Rascher noch erfolgt diese Spaltung in der Wärme von 180° an (s. o.). Durch Zusatz von rauchender Salpetersäure wird Jodwasserstoff unter Feuererscheinung zersetzt; ebenso nach der Mischung mit ($\frac{1}{4}$ Vol.) Sauerstoffgas durch Entzündung; die Gefässe sind beidemale von violetten Joddämpfen erfüllt. Chlor und Brom wirken gleichfalls energisch zerlegend, indem sie das Jod aus seiner Verbindung mit Wasserstoff verdrängen.

In Wasser ist das Gas ausserordentlich leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung löslich. Durch Sättigen des Wassers bei 0° resultirt eine stark rauchende Säure, welche das specifische Gewicht

1.99—2.00 hat. Beim Erwärmen auf etwas erhöhte Temperatur entwickelt diese wässrige Säure unter gewöhnlichem Druck reichlich das gelöste Gas und geht in eine bei 127° nahezu constant siedende Säure über: das Destillat hat das spezifische Gewicht 1.7 und enthält etwa 57.5 Proc. JH ($\text{JH} + 5\text{H}_2\text{O}$).

Eine verdünntere Jodwasserstofflösung lässt sich leicht herstellen, indem man Schwefelwasserstoff in Wasser leitet, in welchem Jod aufgeschlämmt ist: $\text{J}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{JH} + \text{S}$. Hat diese wässrige Säure das spec. Gewicht 1.56 erreicht, dann wirkt H_2S nicht mehr auf Jod ein. Erhitzt man eine solche wässrige Lösung, deren Gehalt 57 Proc. noch nicht erreicht, zum Sieden, so entweicht zuerst hauptsächlich Wasser, bis die genannte Concentration erreicht ist und hierauf destillirt bei 127° wieder eine Säure vom specifischen Gewicht 1.7. Die frisch gesättigte wässrige Lösung ist farblos, bräunt sich an der Luft jedoch durch Jodabscheidung in Folge von Oxydation, rasch am Lichte und selbst im Dunkeln nach kurzer Zeit. Die Leichtigkeit, mit welcher besonders concentrirte Jodwasserstofflösung ihren Wasserstoff an alle oxydirend wirkenden Substanzen, auch an Chlor oder Brom, abgibt, macht dieselbe zu einem der energischsten Reductionsmittel.

Trockenes Jod und trockenes Schwefelwasserstoffgas üben keine Einwirkung auf einander aus, da eine solche mit einer ganz bedeutenden Wärmeabsorption verbunden sein würde. Derartige Reactionen (endothermische) sind aber nicht von selbst möglich, ohne Zuführung der nöthigen Wärmemenge durch eine Hilfsenergie (s. o. S. 115). Eine solche wird nun im vorgenannten Falle bei Gegenwart von Wasser, in Form der Auflösungswärme des sich bildenden Jodwasserstoffs — welche sehr bedeutend ist — in den chemischen Process eingeschaltet: dieser wird nun zu einem mit Wärmeentwicklung verlaufenden (exothermischen) und kann sich deshalb glatt vollziehen.

Der Jodwasserstoff JH ist eine einbasische Säure und bildet Jodide, die mit den Chloriden und Bromiden grosse Aehnlichkeit haben. Beim Jod sind die namhaftesten unlöslichen Jodide angeführt. Aus den Jodiden, besonders den löslichen, wird das Jod leicht durch Chlor, Brom oder salpetrige Säure in Freiheit gesetzt und kann dann selbst bei Anwesenheit von Spuren, durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff sowie auch vermittelst der Jodstärkereaction leicht sichtbar gemacht werden. Will man den Jodwasserstoff (oder Jod, nachdem man es in solchen umgewandelt hat) gewichtsanalytisch bestimmen, so fällt man in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat gelbes Jodsilber JAg .

Oxyde und Oxysäuren des Jods.

Wie beim Chlor und Brom, macht man auch für die Verbindungen des Jods mit Sauerstoff die Beobachtung, dass ihre Beständigkeit mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wächst und die unteren leicht in die oberen übergehen. Eine zweite für das chemische Verhalten der Halogene bedeutsame Erscheinung ist die, dass ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff mit steigendem Atomgewicht wächst, somit für das Jod am grössten ist, während man für das Fluor überhaupt noch keine Sauer-

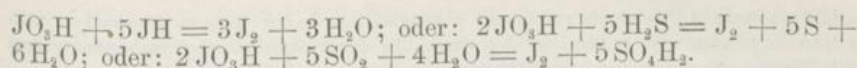
stoffverbindungen kennt. Auch das Jod lässt sich nicht direct mit dem Sauerstoff, sondern nur mit dessen allotropischer Modification, dem Ozon verbinden; es verdrängt jedoch die übrigen Halogene unter geeigneten Bedingungen aus ihren höheren Oxysäuren, — indem es an ihre Stelle tritt — während es umgekehrt von diesen aus seinen sauerstofffreien Metallverbindungen, den Jodiden ausgetrieben wird. Als gut charakterisirte Oxydationsstufen des Jods und Jodwasserstoffs kennt man das Jodpentoxyd J_2O_5 , sowie die Jodsäure JO_3H und ein Hydrat der Ueberjodsäure JO_4H . Alkalijodate und Perjodate sind namentlich im Chilisalpeter gefunden worden.

Jodpentoxyd, Jodsäureanhydrid, J_2O_5 .

Lässt sich aus Ozon und Jod, und somit auch bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung auf ein Gemenge von Jod und Sauerstoff erhalten. Am einfachsten gewinnt man es durch längeres Erhitzen von Jodsäure auf 180° : $2JO_3H = J_2O_5 + H_2O$. Das Jodsäureanhydrid bildet ein weisses krystallinisches Pulver vom specifischen Gew. 4.8. Es schmilzt bei 300° unter gleichzeitigem Zerfall in seine Bestandtheile. Manche Substanzen werden von ihm schon in der Kälte energisch oxydirt. Wasser nimmt das Jodpentoxyd leicht unter Rückbildung von Jodsäure auf.

Jodsäure, JO_3H oder $J_2O_6H_2$.

Trägt man Jod in Kalilauge ein, so bildet sich für kurze Zeit eine gelbliche Lösung von bleichenden Eigenschaften, welche ihrem Verhalten nach den Hypochloriten vollkommen gleicht. Nach einiger Zeit, beim Aufkochen sofort, enthält die Lösung indessen nur noch Kaliumjodid neben schwer löslichem Kaliumjodat, die sonach in derselben Weise wie die entsprechenden Chlorverbindungen entstanden sind. Versetzt man eine derartige Lösung mit Schwefelsäure, dann zersetzen sich JO_3H und $5JH$, wieder glatt zu Wasser und Jod. Aus Jodaten lässt sich die Jodsäure durch eine stärkere Säure in Freiheit setzen. Von theoretischem Interesse ist die Bildung von jodsaurem Kali, wenn man eine Lösung von chlorsaurem Kali mit Jod bis zur reichlichen Chlorentwicklung erwärmt; hier wird das Chlor durch das Jod aus seiner Sauerstoffverbindung ausgetrieben. Einfacher ist es jedoch, die Jodsäure direct aus Jod mit Hilfe irgend eines Oxydationsmittels darzustellen. Hierzu digerirt man das fein gepulverte Jod unter Rückfluss in einer Retorte mit dem zehnfachen Gewicht rauchender Salpetersäure, bis es sich vollständig gelöst hat: $3J_2 + 10NO_3H = 6JO_3H + 10NO + 2H_2O$; oder man oxydirt im etwa zwanzigfachen Gewichte Wasser suspendirtes Jod durch Einleiten von Chlor: $J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2JO_3H + 10ClH$, und entfernt die Salzsäure durch überschüssiges Silberoxyd als $AgCl$. Man erhält die Jodsäure, wenn man ihre Lösung bei $50-60^\circ$ eindampft, in farblosen, glänzenden rhombischen Tafeln oder Säulen, die in Wasser leicht löslich sind. Ihr specifisches Gewicht ist 4.63 bei 0° . Durch die verschiedensten Reductionsmittel wird diese Verbindung, die ihren Sauerstoff leicht abgibt, unter Ausscheidung von Jod zersetzt:



Im Gegensatz zu Chlor- und Bromsäure gibt die Jodsäure nur schwer- oder unlösliche neutrale Salze, und ausserdem kennt man noch eine Reihe von sauren Jodaten. Ferner geht die Jodsäure durch blosses Erwärmen in's Anhydrid über, was bei den erstgenannten Säuren nicht der Fall ist. Aus diesen und anderen Gründen muss man die Formel der Jodsäure = $\text{J}_2\text{O}_6\text{H}_2$ schreiben und dieselbe als eine zweibasische Säure mit 2 durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatomen auffassen.

Ueberjodsäure, JO_4H oder JO_6H_5 .

Die normale Ueberjodsäure JO_4H ist nicht bekannt, sondern nur ihr fünfbasisches Hydrat $\text{JO}_6\text{H}_5 = \text{JO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf die wässrige Lösung der Ueberchlorsäure. Zur Darstellung der Ueberjodsäure oxydirt man eine alkalische Lösung von Natriumjodat mit Chlor, führt das ausgeschiedene schwerlösliche saure Natronsalz $\text{JO}_6\text{H}_5\text{Na}_3$ mit Silbernitrat in das entsprechend zusammengesetzte Silbersalz über und dampft dessen Lösung mit Salpetersäure ein, worauf sich das Silbersalz der normalen Ueberjodsäure, JO_4Ag , in orangefarbenen Krystallen absetzt. Dieses Salz kann man mit Brom zerlegen oder auch mit viel Wasser behandeln, welches die Hälfte der Ueberjodsäure JO_6H_5 aufnimmt, während zugleich wieder saures Silbersalz entsteht: $2\text{JO}_4\text{Ag} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{JO}_6\text{H}_5 + \text{JO}_6\text{Ag}_2\text{H}_3$. Die beim Verdunsten der wässrigen Lösung ausgeschiedene Ueberjodsäure krystallisirt als Hydrat von der Formel JO_6H_5 oder $\text{J}^{\text{VII}}\text{O}(\text{OH})_5$. Das an der Luft zerfliessliche Hydrat schmilzt bei 133° , indem es schon wieder in Jodsäure, Wasser und Sauerstoff zerfällt.

Die Ueberjodsäure gibt mehrere Reihen von Salzen, die theilweise ziemlich complicirte Zusammensetzung haben; der normalen Ueberjodsäure $\text{J}^{\text{VII}}\text{O}_3(\text{OH})$, die in freiem Zustande nicht bekannt ist, entsprechen die normalen Perjodate wie JO_4Ag ; eine zweite Reihe von Salzen bezieht sich auf ein gleichfalls unbekanntes Hydrat $\text{J}^{\text{VII}}\text{O}_2(\text{OH})_3$, wie JO_6Ag_3 und $(\text{JO}_6)_2\text{Pb}_3$: und das gut krystallisirende Hydrat $\text{J}^{\text{VII}}\text{O}(\text{OH})_5$ erscheint sogar als fünfbasische Säure, da alle 5 Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden können, wie in dem Silbersalz JO_6Ag_5 ; das dem siebenwerthigen Jodatome entsprechende höchste Hydrat $\text{J}^{\text{VII}}(\text{OH})_7$ ist bis jetzt weder in freiem Zustande, noch in Form von Salzen bekannt, existirt indessen vermuthlich in wässriger Lösung. Theoretisch leiten sich von ihm die vorstehenden Hydrate durch Wasseraustritt in ganz derselben Weise ab, wie die Hydrate der Ueberchlorsäure von einem gleichfalls noch nicht bekannten Hydrate $\text{Cl}(\text{OH})_7$ (vgl. S. 149). Das chemische Verhalten der Ueberjodsäure gleicht sehr dem der Jodsäure, indessen ist die erstere gegen SO_2 beständig; die Perjodate von der Formel JO_4M zersetzen sich in der Wärme oft mit grösster Energie, die Alkali- und Erdalkalisalze vom Typus JO_6M_2 sind jedoch feuerbeständig und bilden sich häufig sogar beim Glühen von Jodaten: $5(\text{JO}_3)_2\text{Ba} = (\text{JO}_6)_2\text{Ba}_5 + 4\text{J}_2 + 9\text{O}_2$. Aus dem auf diese oder ähnliche Weise gewonnenen Barytsalze kann durch SO_4H_2 die freie Säure ebenfalls isolirt werden.

Jodpentafluorid, JFl_5 . Bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf Fluorsilber als farblose, unzersetzt flüchtige, an der Luft starke Nebel erzeugende Flüssigkeit. Es ätzt Glas und zerfällt mit Wasser in Fluorwasserstoff und Jodsäure ($\text{JFl}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{FH} + \text{JO}_3\text{H}$).

Jodmonochlorid, JCl . Entsteht beim Ueberleiten von Chlor über Jod bis die theoretische Gewichtszunahme stattgefunden hat und wird zur Reinigung destillirt. Man

erhält eine bei 101.5° siedende rothbraune Flüssigkeit, die in der Kälte zu grossen hyacinth-rothen Krystallen vom Schmp. 24.7° erstarrt. In der Wärme ziemlich unbeständig und mit Wasser sofort zerfallend, in Salzsäure dagegen unzersetzt löslich.

Jodtrichlorid, JCl_3 . Bei fortgesetztem Behandeln des Monochlorids mit getrocknetem Chlorgas bei wenig erhöhter Temperatur erhält man das im Chlorstrom flüchtige und in die kälteren Theile des Gefässes sublimirende Dreifachchlorjod oder Jodtrichlorid, JCl_3 in gelben Nadeln oder rhombischen Tafeln. Es dissociirt unter Schmelzung an der Luft schon bei 25° , in einem Chlorstrom unter gewöhnlichem Druck erst oberhalb 65° ($JCl_3 + JCl + Cl_2$). Die Substanz findet als Chlorüberträger bei der Chlorirung organischer Substanzen Verwendung. In wenig Wasser ist sie theilweise unzersetzt löslich; mit viel Wasser zerfällt sie.

Jodmonobromid, JBr . Beim Mischen von abgewogenen Mengen der Bestandtheile sich unter geringer Erwärmung bildend. Harte, jodähnliche Masse vom Schmelzpunkt 36° , theilweise unzersetzt in rothen Krystallen sublimirbar. — Eine bromreichere Jodverbindung hat sich bisher nicht gewinnen lassen.

Jodstickstoff.

Je nach den Bedingungen entstehen bei der Wechselwirkung von Jod und Ammoniak schwarze explosive Substanzen von veränderlicher Zusammensetzung, anscheinend besonders die zwei Verbindungen NJ_2H und NJ_3 . Uebergiesst man fein zertheiltes Jod mit nicht allzu concentrirtem Ammoniak ohne abzukühlen, so bildet sich der Körper $NJ_3 + NJ_2H$, welcher durch längere Einwirkung von Wasser in NJ_2H übergeht; behandelt man dagegen das Jod bei 0° wiederholt mit der stärksten Ammoniaklösung, so erhält man NJ_3 . Ein Niederschlag von der Zusammensetzung $NJ_3 \cdot NH_3$ scheidet sich ab, wenn man Lösungen von Jod und Ammoniak in absolutem Alkohol mit einander mischt. Der feuchte Jodstickstoff wird, um seine Unbeständigkeit zu zeigen, auf kleinen Filtern abfiltrirt und diese auf ein Brett gelegt; nach dem Trocknen explodirt er schon durch die geringste Berührung. Auch feuchter Jodstickstoff wird durch das Sonnenlicht zum Explodiren gebracht.

Jodkohlenstoff, CJ_4 , bildet dunkelrothe Octaeder von specif. Gew. 4.3. — Jodoform, CHJ_3 , krystallisirt in gelben Täfelchen von charakteristischem Geruch. Schmp. 119° .

Allgemeine Bemerkungen über die Halogene.

	Atomgewicht	Spec. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Färbung
Fluor	19.1	—	—	ca. — 185°	schwachgelbgrün
Chlor	35.45	1.33 (flüssig)	— 102°	— 33.6°	gelbgrün
Brom	79.96	3.187 (fl. bei 0°)	— 7.3°	+ 63°	rothbraun
Jod	126.86	4.95	+ 114.5°	+ 184°	schwarzviolett

Die Elemente dieser Gruppe, sämmtlich elektronegativ und hervorragende Säure- und Salzbildner, stimmen unter einander zwar in mancher Beziehung ganz überein, weisen aber andererseits mit steigendem Atomgewicht eine schrittweise erfolgende Aenderung ihres Verhaltens in physikalischer und chemischer Hinsicht auf.

Wie man aus der Tabelle sieht, bedeutet die Erhöhung des Atomgewichts einen stärkeren Condensationszustand der Materie, welcher in dem zugleich wachsenden specifischen Gewichte und der abnehmenden Flüchtigkeit gleichfalls zum Ausdruck kommt. Aus den Differenzen zwischen Schmelz- und Siedepunkten ergibt sich, dass die drei Elemente Chlor, Brom und Jod, unter gewöhnlichem Druck ein ungefähr gleich grosses Temperaturintervall — nämlich ca. 70° — im flüssigen Aggregatzustand verbleiben.

Das gasförmige Fluor ist unter allen bekannten Substanzen die elektronegativste, und konnte in Folge seiner ausserordentlich grossen Verwandtschaft zu den meisten anderen Körpern lange Zeit nicht in freiem Zustande dargestellt werden; mit zunehmendem Atomgewichte vermindern sich die aggressiven Eigenschaften der Halogene jedoch sehr bedeutend, so dass man das Jod aus seinen Verbindungen mit grösster Leichtigkeit abzuscheiden vermag. Hieraus erklärt es sich auch, dass jedes einzelne Element dieser Gruppe durch die niederen Glieder aus seinen Wasserstoff- und den meisten Metallverbindungen ausgetrieben wird: im Allgemeinen wird das Jod durch Chlor oder Brom, das Brom dagegen durch Chlor verdrängt und dieses letztere endlich muss, wie auch die übrigen, dem Fluor weichen.

Umgekehrt hat das Jod, welches im periodischen System dem Sauerstoff am fernsten steht, zu diesem die grösste Verwandtschaft, während das Fluor, im System der Nachbar des Sauerstoffs, sich mit letzterem weder auf directem, noch auf indirectem Wege hat verbinden lassen; in der Mitte stehen Chlor und Brom. Das Jod verreibt demgemäss auch die beiden anderen Halogene, Chlor und Brom, aus ihren Oxyden und Oxysäuren.

Was die Vereinigungen der Halogenatome unter einander anbelangt, so verbinden sich gleichartige Atome zu nur je zweien. Nie hat man für die freien Elemente grössere Moleküle als diejenigen Fl_2 , Cl_2 , Br_2 und J_2 beobachtet, und auch diese, besonders das Jod, zerfallen unter geeigneten Bedingungen, wie angegeben, in einzelne Atome. Dagegen verbinden sich die von einander verschiedenen Atome der Gruppe mit einander um so leichter, je weiter sie im Systeme von einander entfernt sind: man hat für das Jod ein Pentafluorid JFl_5 , mit Chlor nur JCl_3 und JCl , und mit dem nahestehenden Brom sogar nur ein Jodmonobromid, JBr ; auch die Atome der benachbarten Elemente Chlor und Brom geben nur eine Verbindung BrCl .

Gegen den Wasserstoff und manche basenbildenden Elemente sind die Halogenatome einwerthig; die Existenz zahlreicher anderer Verbindungen, insbesondere der Oxyde und Oxysäuren, lässt sich dagegen am ungezwungensten durch die Annahme erklären, dass die Halogenatome auch 3-, 5- und 7-werthig auftreten. Es ist dies u. a. der Fall im Jodpentafluorid JFl_5 ; für die Hydrate der Ueberjodsäure, die sämtlich als Anhydridformen des noch nicht isolirten Hydrats J(OH)_7 — d. h. aus diesem durch Wasserabspaltung entstanden — gedacht werden müssen u. s. f.

Als Glied der ersten Periode nimmt das besonders elektronegative Fluor den anderen Halogenen gegenüber eine Einzelstellung ein; die

nähere Zusammengehörigkeit von Chlor, Brom und Jod tritt auch in deren stets gemeinschaftlichem Vorkommen in der Natur deutlich zu Tage. Dabei erscheint jedoch das Chlor stets in weitaus der grössten Menge, das Jod in der geringsten.

Aehnliche Unterschiede wie die freien Halogene zeigen auch manche Verbindungen derselben, beispielsweise diejenigen mit Wasserstoff. Am beständigsten und chemisch wirksamsten erscheint der Fluorwasserstoff; nur durch äussere Energiezufuhr direct aus seinen Elementen darstellbar und sehr unbeständig ist der Jodwasserstoff. Während das Wasser mit grosser Energie durch Fluor zerlegt wird, wirkt Jod auf Wasser nicht ein.

Gruppe VIb. Sauerstoffgruppe.

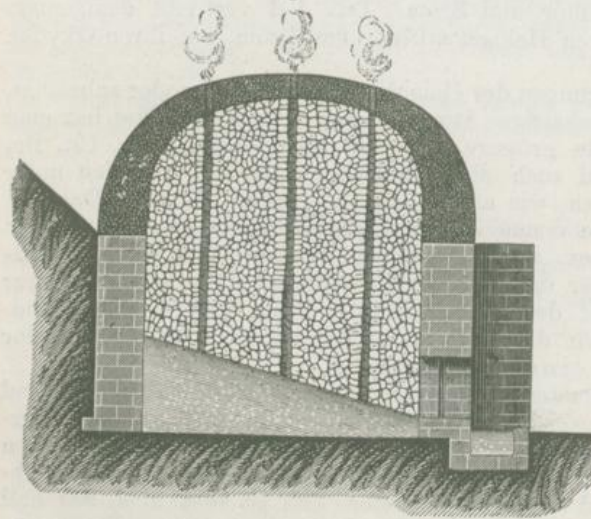
(Der Sauerstoff, das Anfangsglied der Gruppe, wurde S. 10 ff. abgehandelt. An ihn schliessen sich Schwefel, Selen und Tellur an.)

9. Schwefel.

S = 32.06.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt, da er sich in reichlichster Menge in der Umgebung thätiger wie auch erloschener Vulcane vorfindet; besonders ist dieses der Fall in Sicilien, ferner in

Fig. 56.



Spanien, im Kaukasus, in Aegypten, Polen, Kroatien, Schlesien u. s. f. In solchen Fällen kann das Element sich abgeschieden haben durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff vermittelst schwefliger Säure, von Sulfiden bei sehr hoher Temperatur oder durch die Reduction von Sulfaten. Derso vorkommende freie Schwefel ist gewöhnlich mit Kalkstein, Gyps oder Mergel verunreinigt.

Noch verbreiteter sind seine Verbindungen mit Metallen; die wichtigeren Schwefelmetalle oder Sulfide sind: Eisenkies, FeS_2 ; Kupferkies, $\text{Fe}_2\text{S}_4\text{Cu}_2$, Bleiglanz, PbS ; Zinkblende, ZnS ; Zinnober, HgS ; Antimonglanz, Sb_2S_3 ; unter den schwefelsauren Salzen oder Sulfaten verdienen besondere Erwähnung: Gyps, $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$;

Anhydrit, SO_4Ca ; Schwerspath, SO_4Ba ; Kieserit, $\text{SO}_4\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$; Bittersalz, $\text{SO}_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$. In organischen Verbindungen ist der Schwefel gleichfalls häufig enthalten; namentlich bildet er einen zwar geringen (gegen 1 Proc.), aber nie fehlenden Bestandtheil der Eiweissstoffe.

Ein grosser Theil des Schwefels wird wie seit Alters auch jetzt noch aus den Gängen und Ablagerungen des Tertiärgebirges auf Sicilien gewonnen, gewöhnlich durch Ausschmelzung des Rohproductes. Man nimmt dieselbe in offenen, cylindrischen Schmelzöfen oder „Calcaronen“ (Fig. 56) vor, deren Sohlen gegen die Ausflussöffnung stark abfallen. Die bis über 1000 Kubikmeter fassenden Oefen werden mit den schwefelhaltigen Gesteinsstücken so gefüllt, dass zwischendurch Luftzüge von genügender Weite vorhanden sind und zuletzt bedeckt man

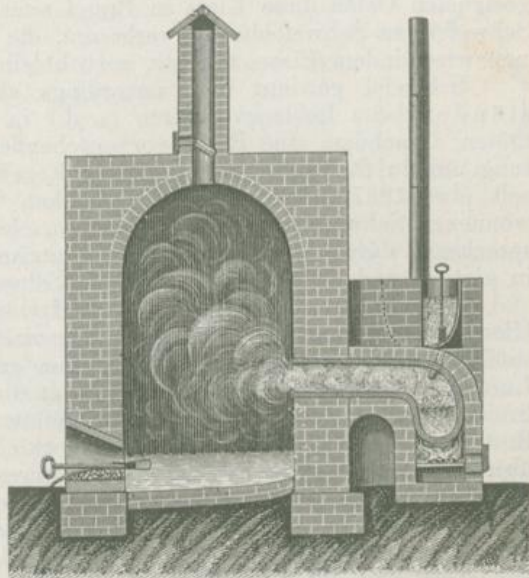
die Füllung mit einer Schichte bereits ausgeschmolzenen, zur Regulirung des Luftzutrittes geeignet zerkleinerten Gesteins. Nachdem man den Schwefel angezündet hat, werden die unteren Oeffnungen des Schmelzofens geschlossen, so dass die Verbrennung nur noch langsam von oben nach unten fortschreiten kann. Hierbei verbrennt ein Theil des Schwefels und entweicht als gasförmiges Schwefeldioxyd; die Hauptmenge sammelt sich geschmolzen auf der Sohle des Ofens an und wird nach einiger Zeit abgelaassen. Man gewinnt so durch einen mehrwöchentlichen Schmelzprocess freilich nur etwa $\frac{2}{3}$ des

im Gestein vorhandenen Schwefels, doch ist das Verfahren wegen der hohen Kohlenpreise in Sicilien noch das rationellste.

Ist der natürliche Schwefel nahezu frei von Beimengungen durch Gesteine, so schmilzt man ihn in gusseisernen Kesseln von höchstens 2 Kubikmeter Inhalt aus.

Der ausgeschmolzene sicilianische Rohschwefel enthält noch einige Procente Beimengungen, von denen er fast vollständig mittelst einer Destillation befreit wird. Man nimmt in den geeigneten Hafenplätzen diese Raffinirung in eingemauerten gusseisernen Retorten vor, welche durch Kohlenfeuerung geheizt werden (Fig. 57). Der Schwefel destillirt bei 448° in gemauerte Kammern über, deren Temperatur bei rasch ausgeführter Operation bald über den Schmelzpunkt des Schwefels steigt,

Fig. 57.



so dass der letztere sich geschmolzen am Boden ansammelt, und von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann. Man lässt ihn in conischen Formen erstarren und bringt ihn fast chemisch rein als Stangenschwefel in den Handel. Bei langsam geleiteter Destillation steigt die Temperatur der Kammer nicht bis zum Schmelzpunkte des Schwefels (114.5°), und die Dämpfe desselben condensiren sich dann, dem Schnee ähnlich, zu Schwefelblumen, gleichfalls eine Handelsform des Schwefels, welche jedoch stets Spuren von schwefliger oder Schwefelsäure enthält. Die sicilianischen Schwefellager sind mindestens noch für eine Reihe von Jahrzehnten ausreichend und exportiren neuerdings viel nach Amerika.

Schwefel lässt sich auch durch Glühen von Eisenkies gewinnen, den man so stark erhitzt, dass er $\frac{1}{3}$ seines Schwefels abgibt: $3\text{FeS}_2 = \text{Fe}_3\text{S}_4 + \text{S}_2$. In nordischen Ländern nimmt man die Zersetzung der Kiese (Eisenkies, Kupferkies) bisweilen in der Art vor, dass man in geeigneten Oefen diese Kiese in Brand setzt, wobei etwa die Hälfte des Schwefels zu Schwefeldioxyd verbrennt, die andere Hälfte aber gewonnen wird, indem Eisenoxyd etc. zurückbleibt.

Schwefel gewinnt man neuerdings auch aus den Sodarückständen beim Leblancverfahren (s. d.) in sehr beträchtlichen Quantitäten. Nachdem eine Reihe vorhergehender Versuche in dieser Richtung nur zu theilweise befriedigenden Ergebnissen geführt hatte, ist es seit etwa 1887 gelungen, den nach dem Chance-Verfahren gewonnenen Schwefelwasserstoff, einem Vorschlage von C. F. Claus entsprechend, durch Verbrennen mit der genau hinreichenden Luftmenge in glattem und wohlfeilem Betriebe in Schwefel umzuwandeln:



Hierzu mengt man den in grossen Gasometern angesammelten, stickstoffhaltigen Schwefelwasserstoff mit einer genau regulirten Menge von Luft, im Verhältniss $\text{SH}_2 + \text{O}$, und leitet die Gase unter den Rost eines kreisrunden, mit feuerfesten Steinen gefütterten Schachtes. Auf dem Rost liegt zunächst eine Schicht von zerkleinerten Ziegelbrocken, darüber eine weitere von Eisenoxyd. Letzteres wird durch die Reaction selbst auf dunkle Rothglut erhitzt und vermittelt in diesem Zustande die vollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Wasserdampf und Schwefeldampf. Die Producte werden in gemauerten Kammern condensirt und der Schwefel in noch flüssigem Zustande abgelassen.

Obwohl der Schwefel ein Element ist, vermag er doch, je nach der Art des Zusammentritts seiner Atome schon in festem Aggregatzustande verschiedene Formen anzunehmen; er tritt in mehreren „allotropischen Modificationen“ auf.

Das Moleculargewicht des Schwefels, bei niederen Temperaturen nach der Raoult'schen Methode bestimmt, entspricht der Formel S_8 . Der Schwefeldampf dagegen besteht oberhalb 1000° aus Moleculen S_2 (s. u.). Die mannigfaltigen Formen, welche das Element Schwefel anzunehmen vermag, hängen offenbar mit der verhältnissmässig grossen Complication seines molecularen Aufbaus zusammen.

1. Die beständigste derselben ist der gewöhnliche, oktaedrische oder rhombische Schwefel (Fig. 58), mit dem Axenverhältniss $a : b : c = 0.8106 : 1 : 1.898$. Dergestalt findet sich der Schwefel in der

Natur krystallisirt vor, häufig in schön ausgebildeten glänzenden und durchsichtigen Individuen, welche ausser den Hauptflächen noch eine Anzahl von Nebenflächen aufweisen. Er ist blassgelb (bei -50° fast farblos), hart und spröde, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Kohlenwasserstoffen, sehr leicht in Schwefelmonochlorid und Schwefelkohlenstoff; letzterer löst bei 22° 0.46 Theile Schwefel. Lässt man seine Lösungen langsam verdunsten, so krystallisirt der Schwefel in schönen rhombischen Oktaedern aus. Das specifische Gewicht des rhombischen Schwefels ist bei $0^{\circ} = 2.07$; bei 114.5° schmilzt er zu einer leicht beweglichen, hellgelben Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.803, welche bei sofortiger Abkühlung alsbald monoclin (s. u.) erstarrt. Erhitzt man den geschmolzenen Schwefel höher, so wird er unter dunkler Färbung wieder dickflüssiger und lässt sich bei ca. 250° nicht mehr ausgiessen; oberhalb 300° nimmt er wieder dünnflüssige Beschaffenheit an, behält jedoch sein dunkelbraunes Aussehen und kommt unter gewöhnlichem Druck bei 448° in's Sieden unter Entwicklung eines braungelben Dampfes.

Fig. 58.

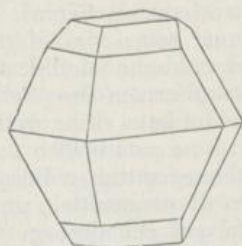
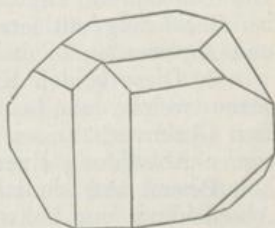


Fig. 59.



2. Der prismatische oder monocline Schwefel (Fig. 59) wird erhalten, wenn man Schwefel schmilzt und an der Luft erkalten lässt. Am besten führt man den Versuch in einem geräumigen Schmelztiegel aus, in welchen man während des Erhitzens soviel Schwefel einträgt, dass der Tiegel zu zwei Dritttheilen mit geschmolzenem Schwefel gefüllt ist. Man lässt den vom Feuer entfernten Tiegel mit aufgelegtem Deckel, in einen zweiten Tiegel oder auf eine Sandschicht gesetzt, solange stehen, bis die Oberfläche seines Inhalts ganz erstarrt ist und auch die Seiten entsprechend abgekühlt sind; dann durchstösst man die erstarrte Oberfläche und lässt den noch flüssigen Theil des Inhalts möglichst abfließen. Entfernt man nunmehr die feste Decke, oder zerschlägt man den Tiegel, so findet man die Wände mit glänzenden, honiggelben durchscheinenden, langen Prismen bekleidet. Dieselben gehören dem monoclinen System an und besitzen das Axenverhältniss $1.004 : 1 : 1.004$. Der monocline Schwefel hat das specifische Gewicht 1.98 und schmilzt erst bei 120° . Er löst sich in den nämlichen Lösungsmitteln wie der rhombische Schwefel auf; aus diesen Lösungen krystallisirt beim Verdunsten wieder der gewöhnliche rhombische Schwefel aus.

Der monocline oder prismatische Schwefel ist nur wenig beständig. Nach einigen Tagen, häufig schon nach Stunden werden die vorerwähnten glänzenden, durchscheinenden Prismen ohne Aenderung ihrer äusseren Form matt, blassgelb und porzellanartig; sie haben sich dann unter Wärmeentbindung und entsprechender Zunahme ihres specifischen Gewichts in ein Haufwerk kleiner rhombischer Krystalle verwandelt. —

Eine derartige Umwandlung hat auch der Stangenschwefel des Handels durchgemacht: ursprünglich zu monoclinen Prismen erstarrt, hat er sich alsbald in die rhombische Modification umgewandelt. — Umgekehrt wird ein durchsichtiger rhombischer Schwefelkrystall, wenn man ihn längere Zeit bis in die Nähe der Schmelztemperatur erhitzt, undurchsichtig und besteht nun aus einer Masse kleiner monocliner Krystalle.

Kühlt man eine bei 80° bereitete Lösung von Schwefel in Benzol oder Toluol vorsichtig auf 15° ab, ohne dass Krystallisation eintritt, so erstarrt diese übersättigte Lösung zu einem Brei von rhombischen oder monoclinen Krystallen, je nachdem man ein Fragment der einen oder der anderen allotropischen Modification in die Lösung einträgt; derart lassen sich beim Einbringen zweier verschiedenartiger Krystallproben in der nämlichen Lösung beide Modificationen gleichzeitig auskrystallisieren. Die monoclinen Prismen wachsen rascher wie die rhombischen Oktaeder; bei Berührung mit letzteren gehen sie sofort unter Wärmeentbindung und Mattwerden in die rhombische Modification über.

3. Diese beiden Krystallformen des Schwefels sind nicht die einzigen, welche man beobachtet hat. Eine weitere monocline Modification (Axenverhältnisse $a : b : c = 1.0609 : 1 : 0.7094$) entsteht bei langsamer Abkühlung einer heissgesättigten Lösung von Schwefel in Alkohol, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln und regelmässig auch bei der Abscheidung von Schwefel auf chemischem Wege, z. B. bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorschwefel, oder der Zersetzung von alkoholischem Schwefelammonium durch den Luftsauerstoff.

4. Kühlt man Schwefel, der bei 250° dunkel und äusserst zähflüssig geworden ist, rasch ab oder giesst den bei noch höherer Temperatur wieder dünnflüssig gewordenen Schwefel in möglichst feinem Strahle in kaltes Wasser, so bildet er eine braune, durchsichtige, fadenziehende und knetbare Masse, den plastischen Schwefel, sp. Gew. 1.91—1.93, welche beim Aufbewahren gewöhnlich erst nach einigen Tagen erhärtet und spröde wird. Behandelt man das erhärtete Product mit Schwefelkohlenstoff, so löst es sich nur theilweise, ein Theil dagegen bleibt als hellbraunes amorphes Pulver zurück, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und den anderen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Schwefels, mit dem specifischen Gewichte 1.95. Durch Erwärmen auf 100°, sowie durch Berührung mit verschiedenen Substanzen geht der amorphe Schwefel wieder in die gewöhnliche Form über. Amorpher Schwefel scheidet sich aus einer Schwefelkohlenstofflösung des gewöhnlichen Schwefels in Pulverform aus, wenn man dieselbe dem Lichte aussetzt. Die Schwefelblumen bilden ein Gemenge von gewöhnlichem krystallinischen und amorphem, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel. Dasselbe gilt für die aus Polysulfiden durch Säuren ausgefallte Schwefelmischung.

5. Die Dichte des Schwefeldampfs bei 468° beträgt etwa 7.94. Mit steigender Temperatur nimmt sie allmählich ab, ist zwischen 1000° und 1700° constant 2.2 und entspricht bei diesen hohen Temperaturen der Moleculargrösse S_2 . Unterhalb 1000° besteht der Schwefeldampf aus einem Gemisch von Moleculen verschiedener Grösse.

An der Luft über 250° erhitzt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit schwachleuchtender blauer Flamme zu „schwefliger Säure“

oder Schwefeldioxyd SO_2 , welches einen eigenthümlichen stechenden Geruch besitzt. Ueberhaupt kennt man Verbindungen des Schwefels mit den meisten Elementen, welche fast sämmtlich direct erhalten werden können, wenn auch für das Stattfinden der Vereinigung in der Regel Erwärmen erforderlich ist. In seinem chemischen Verhalten zeigt der Schwefel eine sehr weitgehende Aehnlichkeit mit dem Sauerstoff, der ihm im periodischen System der Elemente benachbart ist. Diese Uebereinstimmung tritt besonders in der analogen Zusammensetzung zahlreicher Verbindungen der beiden Elemente zu Tage; man hat z. B. H_2O und H_2S — Ag_2O und Ag_2S — KOH und KSH — CO_2 und CS_2 u. s. f.

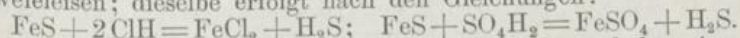
Schwefelwasserstoff, H_2S .

Um die Mitte des 18. Jahrhunderts wurde zuerst beobachtet, dass das widerlich riechende Gas, welches sich bei Zersetzung der Schwefeleber durch Säuren, bei der Darstellung von Schwefelmilch entwickelt, entzündlich ist. Genauer untersucht wurde dieses Gas durch Scheele (um 1777), der auch beobachtete, dass es sich beim Erhitzen von Schwefel in Wasserstoffgas bildet und dass seine beste Darstellungsmethode auf der Zersetzung von Schwefeleisen durch verdünnte Säuren beruht. Das Gas wurde als Schwefelwasserstoff (hydrogène sulfuré) bezeichnet, und von 1786 an wandte man grössere Aufmerksamkeit auch den Niederschlägen zu, welche dasselbe in Metallsalzlösungen hervorbringt und die für die chemische Analyse hervorragende Bedeutung haben.

In der Natur tritt der Schwefelwasserstoff nur in spärlichen Mengen auf, in den sogenannten Schwefelwässern, in vulkanischen Gasen; ferner bildet er sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, besonders des Eiweisses, weshalb faule Eier seinen Geruch haben.

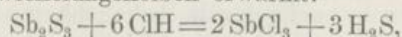
Schwefel vereinigt sich zwar direct mit Wasserstoff, jedoch ist in Folge der Dissociation des Schwefelwasserstoffs durch höhere Temperaturen (oberhalb 400°) diese Vereinigung eine nur sehr unvollständige. Ebenso bildet sich das Gas beim Ueberleiten von Wasserstoff über erhitzte Sulfide, wie z. B. Antimonsulfid. Endlich lässt sich Schwefelwasserstoff auch durch Erhitzen von Schwefel mit Paraffin entwickeln.

Um den Schwefelwasserstoff in etwas grösserer Menge darzustellen, zersetzt man Schwefelmetalle durch Mineralsäuren. Gewöhnlich benutzt man die Einwirkung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf Schwefeleisen; dieselbe erfolgt nach den Gleichungen:



Das Schwefeleisen, welches billig im Handel zu haben ist, wird durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen Eisenfeilspähnen und 2 Theilen gepulvertem Schwefel in einem bedeckten Tiegel, oder durch Glühen von Eisenkies FeS_2 bei Luftabschluss, bis derselbe die Hälfte seines Schwefels verloren hat, dargestellt; man bringt es in nussgrossen Stücken zur Anwendung. In constanten Gasentwicklungsapparaten (Fig. 60) wird das Schwefeleisen durch die verdünnten Säuren zerlegt und das nicht benutzte Gas entweder in gut ventilirte Abzüge oder in Natronlauge geleitet, welche es bis zu ihrer Sättigung (als NaSH) völlig absorbirt. Dem Schwefeleisen ist gewöhnlich noch etwas Eisen, und dem sich

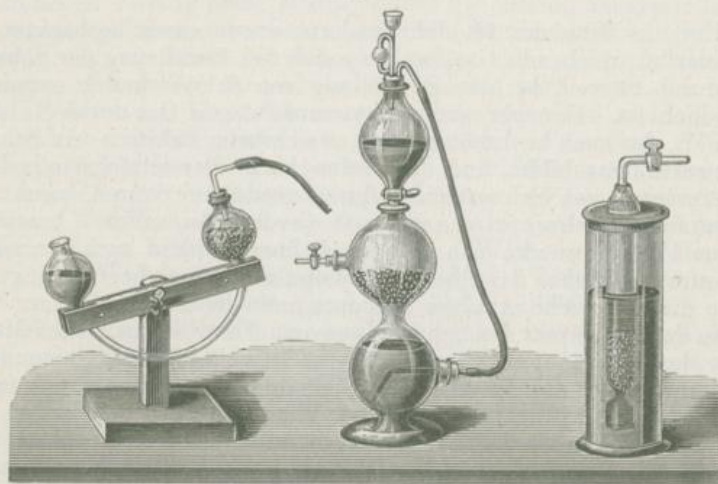
daraus entwickelnden Schwefelwasserstoff somit noch Wasserstoff beigemischt. Um hiervon freies Schwefelwasserstoffgas zu erhalten, benutzt man fein gepulvertes Grauspiessglanzerz (Antimontrisulfid), indem man dasselbe mit concentrirter Salzsäure in einem mit Sicherheitsröhre versehenen Gasentwickelungskolben erwärmt:



und das in langsamem Strome entweichende Gas durch Wasser streichen lässt, um es vom Chlorwasserstoff zu befreien.

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, höchst widerlich riechendes Gas vom spec. Gew. 1.178 (in Bezug auf Luft = 1); eingeathmet wirkt

Fig. 60.



er zunächst betäubend und in grösseren Mengen giftig. Bei 10° wird er durch einen Druck von 15 Atmosphären verflüssigt; die Flüssigkeit ist leichter als Wasser (spec. Gew. ca. 0.9), siedet unter gewöhnlichem Druck bei -74° und erstarrt bei -85° zu einer farblosen krystallinischen Masse. Die Dissociation des Schwefelwasserstoffs, bei Luftabschluss nur durch die Wärme, beginnt gegen 400° . 1 Volum Wasser löst bei 0° 4.3 Vol., bei 15° 3.2 Vol. Schwefelwasserstoff auf. Das durch Einleiten des Gases bis zur Sättigung erhaltene „Schwefelwasserstoffwasser“ hat denselben Geruch wie das Gas, welches es beim Erwärmen leicht abgibt.

Durch den Sauerstoff wird der in Lösung befindliche Schwefelwasserstoff auch in schlechtverschlossenen Gefässen, unter Abscheidung von Schwefel allmählich oxydirt: $2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$; in gleicher Weise verbrennt auch das trockene Gas bei beschränktem Luftzutritt, z. B. in engen hohen Glascylindern, unter Schwefelabscheidung, während bei hinlänglicher Sauerstoffzufuhr Wasser und Schwefeldioxyd als Verbrennungsproducte auftreten: $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2$. Dem Sauerstoff ähnlich wirken Oxydationsmittel, wie Salpetersäure oder

Chromsäure, welche zuerst Schwefel ausscheiden, den sie bei fortgesetzter Einwirkung jedoch in Schwefelsäure überführen. In Folge seines leichten Zerfalls ist der Schwefelwasserstoff ein energisches Reductionsmittel: Eisenoxydsalze werden in Eisenoxydulsalze übergeführt, saure Chromatlösungen geben grünes Chromoxydsalz, Chamäleonlösungen werden entfärbt. Wie der Sauerstoff werden auch die Halogene durch H_2S in ihre Wasserstoffverbindungen umgewandelt, das Jod nur bei Gegenwart von Wasser. Die meisten Metalle gehen im Schwefelwasserstoffgas unter Abscheidung eines dem ursprünglichen Gasquantum gleichen Wasserstoffvolums in Sulfide über.

Mit stark erhitzten Metalloxyden setzt sich Schwefelwasserstoff zu Metallsulfiden und Wasser um; dieselbe Reaction findet oft auch statt, wenn man die in Säuren gelösten Metalloxyde (Metallsalzlösungen) mit ihm oder seiner wässrigen Lösung behandelt. Die Metallsulfide fallen dann vollständig aus, wenn sie in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind (namentlich As, Sb, Sn, Ag, Pb, Cu, Bi, Cd, Hg etc.); hat man eine Mischung zahlreicher Metallsalze in derselben Lösung, so kann man die ebengenannten, in Form ihrer unlöslichen Sulfide abgetrennten Metalle auf einem Filtrum sammeln und das vollkommen wasserhelle Filtrat nach dem Zusatze von überschüssigem Ammoniak nochmals mit Schwefelwasserstoff behandeln. Hierbei fallen die zwar in Säuren, aber nicht in wässrigem Ammoniak löslichen Sulfide der Eisengruppe (Fe, Mn, Co, Ni, Zn etc.) nieder, während gleichzeitig die Erden (Al etc.) und etwa vorhandenes Chrom durch das Ammoniak als Oxydhydrate gefällt werden. In Lösung bleiben jetzt nur noch die alkalischen Erdmetalle und Alkalimetalle, welche man schliesslich durch Zusatz von Ammoniumcarbonat in 2 Gruppen zerlegen kann. Für die chemische Analyse, den Nachweis und nöthigenfalls auch die Trennung der verschiedenen Elemente sind diese hier kurz angedeuteten Verhältnisse von wesentlichster Bedeutung. In speciellen Lehrbüchern der „analytischen Chemie“ finden dieselben eingehendste Erörterung.

Wasserstoffpersulfid, H_2S_5 .

Man mischt eine frisch bereitete gelbe Lösung von Mehrfachschwefelcalcium in der Kälte unter Umschütteln in einem Scheidetrichter mit Salzsäure. Nach wenigen Minuten hat sich Wasserstoffpersulfid als unlösliches gelbes Oel unten im Scheidetrichter abgesetzt und kann leicht getrennt werden.

Ein ebensolches Product erhält man auch aus anderen löslichen Polysulfiden. Ausser dem Natriumsulfid Na_2S , das sich vom H_2S ableitet, kennt man noch die Polysulfide Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 und Na_2S_5 . Wie es nach neueren Arbeiten von Rebs (1888) scheint, entspricht jedoch das Wasserstoffpersulfid stets der Formel H_2S_5 , und bildet sich nicht nur beim Zersetzen des Pentasulfids Na_2S_5 durch Säuren, sondern auch beim Zersetzen der niederen Polysulfide; dann freilich unter gleichzeitigem Entweichen von H_2S , z. B. $4 Na_2S_2 + 8 HCl = 8 NaCl + H_2S_5 + 3 H_2S$. Wasserstoffpersulfid bildet ein hellgelbes durchsichtiges Oel, vom spec. Gew. 1.71 bei 15° und siedet in einem fast vollkommenen Vacuum unzersetzt bei ca. $60-80^\circ$. In Wasser ist es unlöslich, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Ueber trockenem Chlorcalcium in Röhren eingeschmolzen, ist dasselbe in der Kälte verhältnissmässig beständig; dagegen zersetzt es sich allmählich bei Gegenwart von Feuchtigkeit und rasch beim Erwärmen auf erhöhte Temperatur.

Die Zusammensetzung des Persulfids bedarf noch der Bestätigung; theils weil man eine gut krystallisirende Verbindung des Brucins mit H_2S_2 , und eine solche des Strychnins mit H_2S_3 kennt, theils wegen der Analogie mit Wasserstoffsperoxyd H_2O_2 , haben mehrere Forscher auch die Existenz niederer Wasserstoffpersulfide, die in der Mitte zwischen H_2S und H_2S_3 stehen würden, angenommen.

Das Persulfid zerfällt langsam in Schwefel und Schwefelwasserstoff. Schmilzt man es sofort nach der Darstellung in ein starkwandiges, knieförmig gebogenes Glasrohr ein, so condensirt sich der Schwefelwasserstoff durch seinen eigenen Druck zur Flüssigkeit und wenn man den leeren Schenkel des Knierohrs in einer Kältemischung abkühlt, condensirt sich reiner Schwefelwasserstoff als wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit auf der abgekühlten Seite. Dieser Versuch erfordert jedoch Vorsicht wegen des starken Drucks im Rohr.

Das Wasserstoffpersulfid bleicht organische Farbstoffe; die Oxyde der Edelmetalle werden von ihm mit äusserster Heftigkeit reducirt und das Jod in Jodwasserstoff umgewandelt.

Oxyde und Oxysäuren des Schwefels.

Beim Verbrennen des Schwefels an der Luft oder in Sauerstoff bildet sich nicht das in der Hitze wenig beständige Schwefeltrioxyd, SO_3 , sondern das hohe Temperaturen ertragende Schwefeldioxyd, die sogenannte „schweflige Säure“, SO_2 . Derselbe gasförmige Körper wird auch beim Rösten der schwefelhaltigen Kiese, wie des Eisenkieses, in sehr grosser Menge erhalten. In Folge dessen ist das Schwefeldioxyd das wichtigste Ausgangsmaterial für die übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Einige der einfacher zusammengesetzten Oxyde und Oxysäuren des Schwefels sind:

	[Hydroschweflige Säure SO_3H_2]
Schwefeldioxyd . . . SO_2	Schweflige Säure SO_3H_2
Schwefeltrioxyd . . SO_3	Schwefelsäure SO_4H_2

Ausserdem kennt man noch eine Anzahl complicirter Oxysäuren des Schwefels, die Polythionsäuren, die weiter unten zusammengestellt sind.

Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid, SO_2 .

Schon zur Zeit Homers waren die Dämpfe des brennenden Schwefels als Räucherungsmittel bekannt; Plinius erwähnt ihre Benutzung zum Bleichen von Wollstoffen; dass auch Pflanzenfarbstoffe, wie rothe Rosen, gebleicht werden, wusste bereits Paracelsus. Doch verwechselte man die wässrige Lösung des Schwefligsäureanhydrids stets mit der Schwefelsäure, bis um 1700 Stahl den Unterschied zwischen beiden Säuren darlegte. Im gasförmigen Zustande wurde das Schwefligsäureanhydrid 1775 von Priestley rein gewonnen, und 1777 bewies Lavoisier, dass der Unterschied desselben von dem Schwefelsäureanhydrid SO_3 auf dem verschiedenen Sauerstoffgehalte beruht. — Man bezeichnete damals die Anhydride kurzweg als „Säuren“, und so war SO_2 als „Schweflige Säure“, SO_3 als „Schwefelsäure“ bekannt: während aber SO_3 seine Benennung als „Säure“ später an das Hydrat SO_4H_2 abgegeben hat, ist inconsequenterweise dem Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid, weil es ein beständiges Hydrat (SO_3H_2) nicht

zu bilden vermag, nebenher noch jene ältere Bezeichnung als „Schweflige Säure“ verblieben [dasselbe gilt auch von der jetzt noch sehr gebräuchlichen Benennung des Kohlendioxyds oder Kohlensäureanhydrids CO_2 als „Kohlensäure“, deren Hydratform (CO_2H_2) man ebenfalls nicht kennt].

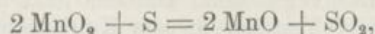
In der Natur findet sich das Schwefeldioxyd nur in vulcanischen Gasen, mitunter in sehr erheblicher Menge; sonst trifft man es weder in freiem Zustande, noch in seinen salzartigen Verbindungen, da es frei wie auch gebunden durch den Sauerstoff der Luft, besonders in Gegenwart von Wasser, mit Leichtigkeit in die höhere Oxydationsstufe, die Schwefelsäure, übergeführt wird.

Schwefeldioxyd SO_2 ist das gasförmige Verbrennungsproduct des Schwefels und schwefelhaltiger Erze an der Luft oder in Sauerstoff: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$. In der chemischen Grossindustrie wird es in sehr bedeutenden Quantitäten als Ausgangsmaterial für die Fabrication der Schwefelsäure erzeugt; während dieses jedoch früher durch Verbrennen von sicilianischem Schwefel geschah, gewinnt man seit etwa 50 Jahren weitaus das meiste Schwefeldioxyd durch Verbrennen oder Abrösten von Pyriten in dazu eigens construirten Oefen. Man hat hierbei häufig nicht nur die Gewinnung des Schwefeldioxyds als Ziel vor sich, sondern zugleich auch die für die Metallgewinnung nothwendige Entfernung des Schwefels aus den kupferhaltigen Pyriten und Zinkblenden. Besonders häufig benutzt wird der wohlfeile Eisenkies (Schwefelkies) FeS_2 , der sich in Schlesien, Westfalen, Belgien, Frankreich vorfindet. Nach dem Entzünden brennen die Kiese in Folge der starken Wärmeentwicklung, wie die Kohle, auf den Rosten der Stückkiesöfen oder den Platten der Feinkiesöfen in der fortwährend zutretenden Luft weiter. Der Schwefel liefert theilweise sofort SO_2 ; theilweise entstehen SO_4Fe und $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$, welche in Folge der hohen Temperatur in feuerbeständiges Fe_2O_3 und in SO_2 , resp. SO_3 zerfallen. Die Röstgase, welche ohne weiteres in den Process der Schwefelsäurefabrication (s. d.) eintreten, enthalten auch bei gut geleitetem Abrösten nur etwa 8—9 Procent SO_2 ; flüssiges Schwefeldioxyd wird auf westfälischen und schlesischen Hütten aus diesen Röstgasen im Grossen dargestellt, indem man zunächst SO_2 durch Wasser absorbiert, während die beigemengten Gase entweichen. Hierauf erwärmt man die wässrige Lösung, welche SO_2 leicht abgibt, dem mit Schwefelsäure die Feuchtigkeit entzogen und das dann durch Druck und Kälte verdichtet wird. Das schon bei -8° siedende Schwefeldioxyd gelangt in gusseisernen (bisweilen auch kupfernen) Druckflaschen zur Versendung. In der Technik wird es namentlich zur Kälteerzeugung in Eisfabriken, zur „Saturation“ in Zuckerfabriken, und zur Herstellung von „Sulfitstoff“ in Papierfabriken benutzt.

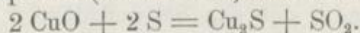
Von der Richtigkeit der Verbrennungsgleichung des Schwefels kann man sich leicht durch einen volumetrischen Versuch überzeugen, indem man Schwefel in einem durch Quecksilber abgesperrten und mit Sauerstoff gefüllten Kugelrohr durch einen vom galvanischen Strom zum Glühen gebrachten Platindraht entzündet. Die Verbrennung bewirkt keine Aenderung des Gasvolums: $\text{S} + \text{O}_2$ (1 Vol.) = SO_2 (1 Vol.).

Schwefeldioxyd bildet sich auch beim Erhitzen verschiedener Metalloxyde mit Schwefel, z. B. durch vorsichtiges Glühen einer innigen

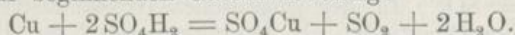
Mischung von feingepulvertem Braunstein (8 Theile) und Schwefelblumen (1 Theil):



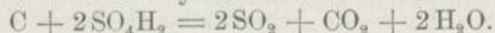
oder von Kupferoxydpulver (3—4 Theile) und Schwefelblumen (1 Theil):



Zur Darstellung von reinem Schwefeldioxyd im Laboratorium verwendet man gewöhnlich nicht die Oxydation des Schwefels, sondern desoxydirt die sauerstoffreichere Schwefelsäure. Hierzu erwärmt man Kupferdrehspähne, welche in einem geräumigen Glaskolben (mit Sicherheitstrichter) nur theilweise mit concentrirter Schwefelsäure bedeckt sind, vorsichtig (zur Vermeidung von Ueberschäumen des Kolbeninhalts) bis zur beginnenden Gasentwicklung:

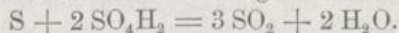


In derselben Weise lässt sich die Schwefelsäure auch durch Holzkohlenpulver zu Schwefeldioxyd reduciren:

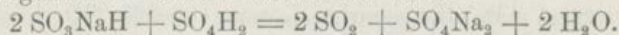


Dabei entweicht ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, was indessen für die Darstellung eines schwefligsauren Salzes gleichgiltig ist, indem das erstere Gas das letztere aus seinen Salzen, den Carbonaten, austreibt.

Reines Schwefeldioxyd entsteht auch beim starken Erhitzen von Schwefel mit Schwefelsäure; die verhältnissmässig geringe Oberfläche des bei dem Process alsbald geschmolzenen Schwefels gestattet indessen auf diesem Wege nur die Entwicklung eines schwachen Gasstromes:



Zersetzt man die schwefligsauren Salze oder Sulfite in concentrirter Lösung durch eine stärkere Säure, so erhält man nicht das noch unbekanntere Schwefligsäurehydrat (SO_3H_2), sondern dieses zerfällt sofort in Wasser und sein Anhydrid, das Schwefeldioxyd. Letzteres kann demnach bequem aus dem leicht zugänglichen technischen Natriumbisulfit in Lösung durch Zutropfenlassen von verdünnter Schwefelsäure, in leicht regulirbarem Strome entwickelt werden:



Unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen bildet das **Schwefeldioxyd** ein farbloses Gas von erstickendem Geruch. Sein specifisches Gewicht ist 2.22, weshalb man es wie das Chlor, in aufrecht stehenden Cylindern durch Luftverdrängung auf sammeln kann; will man es indessen vollkommen luftfrei haben, so fängt man es über Quecksilber auf. Das Schwefeldioxyd lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur schon durch einen Druck von etwa 3 Atmosphären verflüssigen und bildet dann ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum (spec. Gew. bei $-20^\circ = 1.49$), dessen Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei -8° liegt und dessen Dampf bei 0° eine Tension von 1.165 m Quecksilber hat. Bei -76° erstarrt das Schwefeldioxyd krystallinisch.

Kleinere Mengen des Gases kann man leicht in starkwandigen U-röhren (Fig. 61), die in eine Kältemischung eingestellt sind, verflüssigen

und nach dem Zudrehen der sehr gut eingeschliffenen Glashähne bei nicht zu hohen Temperaturen beliebig lange aufbewahren.

Beim Verdunsten entzieht das flüssige Schwefeldioxyd sich und seiner Umgebung sehr viel Wärme: giesst man z. B. auf wenig Wasser, in einem Becherglase, flüssiges Schwefeldioxyd, so erstarrt der Inhalt des Glases unter Aufschäumen zu Eis (Eisfabrication s. S. 65); selbst Quecksilber kann man so zum Gefrieren bringen, wenn man das Verdunsten des aufgegossenen, flüssigen Schwefeldioxyds durch Aufblasen eines kräftigen Luftstroms befördert.

In Wasser ist das Schwefeldioxyd mit saurer Reaction leicht löslich: 1 Volum Wasser

löst bei $0^{\circ} = 79.8$ Vol. SO_2 , bei $20^{\circ} = 39.4$ Vol. SO_2 , bei $40^{\circ} = 18.8$ Vol. SO_2 . Beim Erwärmen entweicht das SO_2 vollständig aus seiner Lösung.

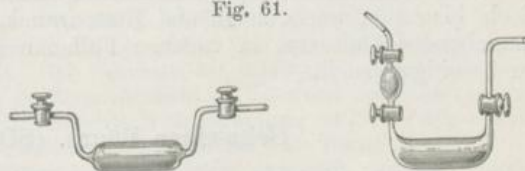
Die Verwandtschaft des Schwefels zum Sauerstoff ist ziemlich bedeutend; daher unterhält das SO_2 die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen (z. B. einer Kerze) nicht. Dagegen verbrennen einzelne Metalle, wenn man sie in SO_2 erhitzt, wie Kalium (zu Thiosulfat und Sulfit), Zinn und Eisen (zu Sulfit neben Oxyd). Während aber das Schwefeldioxyd seinen Sauerstoff nur schwierig abgibt, vermag es umgekehrt sich unter geeigneten Bedingungen auch im trockenen Zustande weiter mit Sauerstoff zu vereinigen, z. B. wenn man das Gemenge beider Gase über schwach erwärmten Platinschwamm, oder glühendes Eisenoxyd und andere Contactsubstanzen leitet: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$. In wässriger Lösung findet diese Oxydation schon leicht vermittelt Luft-sauerstoff statt, da die Reaction unterstützt wird durch die beträchtliche Wärmemenge, welche bei Verbindung von SO_3 mit H_2O zum Hydrat SO_4H_2 in Freiheit tritt: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2$.

Sehr rasch verläuft die Oxydation des in Wasser gelösten Schwefeldioxyds durch die Halogene (Chlor, Brom, Jod): $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 = \text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{HJ}$. Diese Reaction in stark verdünnter Lösung ausgeführt, eignet sich vortrefflich zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure durch eine Jodlösung von genau bekanntem Wirkungsgrad.

Um sich zu Schwefelsäure zu oxydiren, entzieht das Schwefeldioxyd zahlreichen Verbindungen den Sauerstoff, es wirkt reducirend auf dieselben; aus Goldchloridlösung scheidet sich beim Erwärmen Gold in feiner Zertheilung ab, Eisenoxydsalze gehen in Oxydulsalze über, die rothgelbe Lösung von Kaliumbichromat wird in Folge der Reduction zu Chromoxyd grün, die purpurrothe Chamäleonlösung ebenso unter Bildung von Manganoxydul entfärbt.

Auf zahlreiche organische Farbstoffe, besonders Pflanzenfarben, wirkt SO_2 bleichend: Lakmustinctur wird zuerst durch die saure Reaction des in Wasser gelösten SO_2 geröthet, hierauf langsam entfärbt. Bringt man einige rothe Rosen unter eine grosse Glocke und stellt eine kleine Schale mit brennendem Schwefel daneben, so erfolgt durch das

Fig. 61.



alsbald gebildete Schwefeldioxyd nach einiger Zeit die Bleichung der Rosen. Im Grossen dienen Schwefligsäureanhydrid, wie auch das saure schweflige Natron zum Bleichen von Seide und Wolle, die durch die Chlorbleiche zerstört werden würden.

Als energisches „Antisepticum“ zerstört Schwefeldioxyd die Fäulnis- und Gährungserreger, weshalb man es zum Desinfectiren, zur Conservirung des Fleisches, zum „Schwefeln“ des Weines verwendet.

Die aggressiven Eigenschaften des Schwefeldioxyds machen es jedoch bisweilen auch, z. B. als Hüttenrauch, recht schädlich für die umgebenden Culturen, in welchen Fällen man es durch Kalk und dgl. zu beseitigen sucht.

Schweflige Säure. (SO_2).

In freiem Zustande ist die schweflige Säure nicht bekannt, man kann jedoch annehmen, dass sie in der wässrigen Lösung des Schwefeldioxyds vorhanden ist, wenn auch beständig in Dissociation in ihre Componenten ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) begriffen. Aus der bei 0° gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich ein Hydrat ($\text{SO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$) oder ($\text{SO}_2\text{H}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$) in farblosen Würfeln mit Abstumpfung der Kanten, aus. Dieselben schmelzen jedoch schon gegen 4° unter Entbindung von SO_2 .

Die leichte Oxydirbarkeit dieser wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd ist schon bei dem letzteren besprochen. — Lässt man das Sonnenlicht durch eine Linse hindurch in eine mit trockenem, gasförmigem Schwefeldioxyd gefüllte Röhre treten, so beobachtet man in Folge der zersetzenden Lichtwirkung eine weisse Wolke von staubförmigem Schwefel, während Schwefeltrioxyd gebildet wird: $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$; in gleicher Weise scheidet die wässrige Lösung des Schwefeldioxyds beim Stehen, langsam Schwefel ab: $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{S}$.

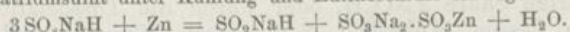
Während in diesem Falle ein Theil der schwefligen Säure den anderen reducirt, wird dieselbe durch verschiedene energische Reducionsmittel selbst reducirt. Mit Zn, Fe, Sn gibt sie hydroschweflige Säure (s. u.), nascirender Wasserstoff führt in Schwefelwasserstoff über, phosphorige Säure reducirt sogar zu Schwefel. Als „zweibasische“ Säure liefert die schweflige Säure zwei Reihen von Salzen, die neutralen und sauren Sulfiten. Die sauren Salze werden durch Sättigen der Basen in wässriger Lösung mit SO_2 gewonnen; so das Natriumbisulfit SO_3NaH aus Natronlauge oder, da SO_2 die Kohlensäure aus ihren Salzen vertreibt, aus Sodalösung. Fügt man dann eine der schon angewendeten gleiche Menge von Natronlauge oder Sodalösung hinzu, so krystallisirt das alkalisch reagirende neutrale Natriumsulfit $\text{SO}_3\text{Na}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ aus. Leicht in Wasser lösen sich nur die Alkalisulfiten, die neutralen Sulfiten der anderen Metalle sind in Wasser entweder schwer oder nicht löslich; in wässriger schwefliger Säure lösen sie sich jedoch zu sauren Sulfiten auf, die indessen schon bei der Concentrirung der Lösung in unlösliche neutrale Sulfiten und Schwefeldioxyd zerfallen. Man erkennt die Sulfiten an der Leichtigkeit, mit der sich aus ihnen durch verdünnte Schwefelsäure SO_2 erhalten lässt.

Hydroschweflige Säure, SO_2H_2 (oder $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$).

Löst man Zink in wässriger schwefliger Säure auf, so bildet sich schwefligsaures Zink; der hierbei austretende Wasserstoff wird jedoch nicht frei, sondern verwandelt die schweflige Säure in hydroschweflige Säure: $\text{SO}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{SO}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Man erhält so eine gelbe Flüssigkeit, welche noch energischer reducierend wirkt als die schweflige Säure, namentlich Farbstoffe sofort bleicht und aus Silber- und Quecksilbersalzen die Metalle ausfällt: $\text{SO}_2\text{H}_2 + \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2\text{H}_2 + 2\text{HCl} + \text{Hg}$.

Das hydroschwefligsaure Natron entsteht, wenn man Zink in eine concentrirte Lösung von saurem Natriumsulfit unter Kühlung und Luftabschluss einträgt:



Das Doppelsalz krystallisirt fast ganz aus, worauf man feine Nadeln von Natriumhydrosulfit durch Alkohol ausfällt. Das Natronsalz hat dieselbe reducirende Wirkung wie die freie Säure, und wird in der Kattundruckerei zur Reduction des Indigos benutzt.

Nach einer neueren Untersuchung verläuft die Einwirkung des Zn auf SO_2 anders: $2\text{SO}_2 + \text{Zn} = \text{S}_2\text{O}_4\text{Zn}$ und das hydroschwefligsaure Natron wäre sonach $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$.

Die freie hydroschweflige Säure ist äusserst leicht zersetzlich, und aus diesem Grunde wurde ihre Existenz bis vor Kurzem übersehen.

Schwefelsäure, SO_4H_2 .

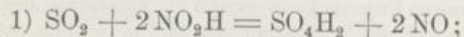
Freie Schwefelsäure findet man nur sehr selten, so z. B. in Wasserläufen nahe bei Vulcanen. Recht verbreitet sind dagegen ihre Salze, die Sulfate, wie schwefelsaurer Kalk (Gyps $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ oder Anhydrit SO_4Ca), schwefelsaure Magnesia (Bittersalz), sowie Sulfate des Eisens, Zinks und Kupfers.

Unter allen Säuren ist die Schwefelsäure von hervorragender Bedeutung, denn die meisten anderen dieser Substanzen werden mit ihrer Hilfe gewonnen und ebenso ist sie unentbehrlich für manche Industrien, wie diejenige der Sodabereitung nach Leblanc, des Superphosphats, Alauns, Stärkezuckers und anderer mehr. Der grösste Theil der so beträchtlichen Schwefelsäureproduction wird in unmittelbarer Verbindung mit solchen Betrieben erzeugt und sofort weiter verarbeitet.

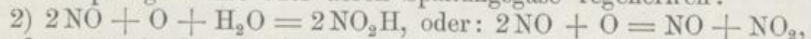
Die Schwefelsäure ist schon seit langer Zeit bekannt. Ihre Bereitung durch Erhitzen von grünem Eisenvitriol SO_4Fe , wie sie den Alchymisten geläufig war und zu der Benennung „Vitriolöl“ führte, beschreibt zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. Derselbe kannte übrigens auch schon die Säure, welche durch Verpuffen von Schwefel mit Salpeter erhalten wird. Das letztere Verfahren, welches dem heutigen Kammerprocess zu Grunde liegt, wurde 1746 durch Dr. Roebuck in Birmingham wesentlich verbessert, indem derselbe die Operation in kleinen Kammern aus Bleiplatten vornahm; nachdem er etwas Wasser eingegossen hatte, entzündete er das Gemisch von Schwefel und Salpeter in der Kammer und schloss dieselbe. Sobald das Wasser die Gase absorbiert hatte, wurde neue Luft zugelassen und neuer Schwefel in der Kammer verbrannt. Diese Säure gelangte nicht nur in England, sondern auch auf dem Continente zur Verwendung und noch jetzt bezeichnet man die durch Verbrennen von Schwefel gewonnene Schwefelsäure als „englische Schwefelsäure.“ Das heutige System der continuirlichen Schwefelverbrennung unter Luft- und Wasserdampfzuleitung war erst um 1810 in der Hauptsache abgerundet; der Gay-Lussathurm datirt

von 1827, der Gloverthurm von 1859. Das Material für die Schwefelsäurefabrication, das Schwefeldioxyd (s. d.), wird seit der Preissteigerung des sicilianischen Schwefels grösstentheils durch Abrösten natürlicher Schwefelerze (Eisenkies FeS_2 mit 53 Proc. S, Kupferkies $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ mit 35 Proc. S, Zinkblende ZnS mit 33 Proc. S) gewonnen. Jährlich wird mehr als eine Million Tonnen Eisenkies auf Schwefelsäure verarbeitet; ausserdem allein in Preussen 400.000 Tonnen Zinkblende.

Unter Vermittlung der höheren Oxyde des Stickstoffs (besonders durch salpetrige Säure $2\text{NO}_2\text{H}$, oder durch die Dissociationsgase $\text{NO} + \text{NO}_2$ von dessen Anhydrid N_2O_3 , und Wasser) wird SO_2 vom Sauerstoff der Luft und von Wasser in Schwefelsäure umgewandelt; nach der älteren Anschauung wäre dieser Process folgendermassen auszudrücken:



mit dem überschüssig vorhandenen Luftsauerstoff sollte das Stickoxyd sofort salpetrige Säure oder deren Spaltungsgase regenerieren:



so dass man in der Hauptsache nur für ununterbrochene Zuführung von SO_2 , H_2O und O zu sorgen hat, um den Schwefelsäurebildungsprocess zu einem continuirlichen zu gestalten.

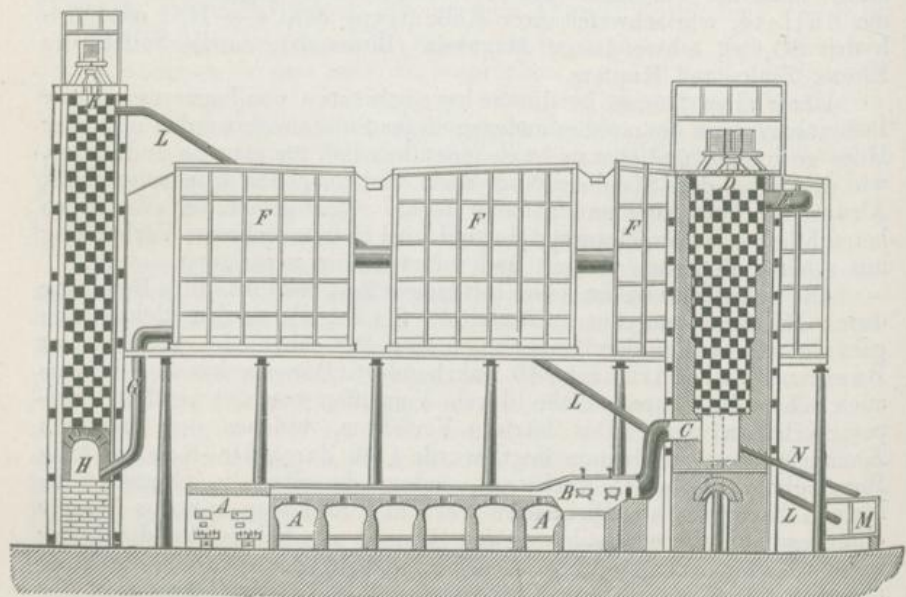
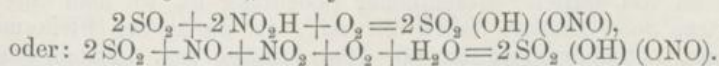


Fig. 62. Schematische Darstellung einer Schwefelsäurefabrik.

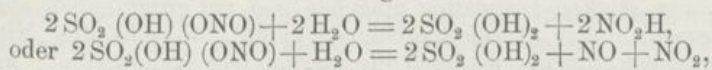
AAA Röstöfen für die Kiese. (Vorderansicht und geöffnet). B Schalen für Salpeter. C Eintrittsrohr der Röstgase in den Gloverthurm. D (Durchschnitt). N Rohr, durch welches die Gloversäure in das Reservoir M fliesst. E Eintrittsrohr der Röstgase in die Bleikammern. FFF Bleikammern (Vorderansicht; die Tiefe ist sehr beträchtlich). G Eintrittsrohr der Gase in den Gay-Lussacthurm. HK Gay-Lussacthurm (Durchschnitt). L Rohr, durch

welches Groversäure aus dem Reservoir M auf den Gay-Lussacthurm hinaufgepumpt wird. Die Röhren, durch welche (aus einem besonderen Kessel) Wasserdampf in die Bleikammern eintritt, sind auf der Figur verdeckt; ebenso fehlt das Rohr, durch welches die 60 bis 70procentige Kammersäure zur stärkeren Concentrirung auf den Gloverthurm gepumpt wird.

Neuerdings nimmt man mit Lunge an, dass die Entstehung der Schwefelsäure im Bleikammerprocess hauptsächlich auf der zunächst erfolgenden Bildung von „Nitrosylschwefelsäure“ beruhe:



Beim Zusammentreffen mit überschüssigem Wasser wird die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure umgesetzt:



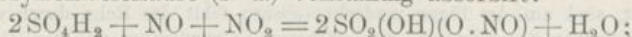
wobei die salpetrige Säure als Hydrat oder als in Gase dissociirtes Anhydrid wieder in Freiheit gesetzt ist und der Process bei regelmässiger Zufuhr der oben genannten Substanzen (SO_2 , H_2O und Luft) auf's Neue beginnen kann.

So einfach die obenstehenden Gleichungen den Bleikammerprocess im Allgemeinen veranschaulichen, reichen sie doch für eine erschöpfende Erklärung der Vorgänge nicht ganz aus, da dieselben von den wechselnden Verhältnissen der zusammentretenden Gase, der Temperatur und dem Druck nach mehrfachen Richtungen umgestaltet werden können. Ueber einzelne Punkte gehen die Ansichten jedoch noch auseinander. Ferner ist zu bemerken, dass nach der Theorie eine kleine Menge von Stickoxyden — welche ursprünglich in Form von Salpeter, respective Salpetersäure zugeführt werden — ausreichen sollte, um jede beliebige Menge von SO_2 in SO_4H_2 überzuführen; erfahrungsgemäss beträgt jedoch der Verlust an Salpeter 1—2 Proc. von der gewonnenen Schwefelsäure, indem ein kleiner Theil der N_2O_3 , besonders wenn nicht genug davon vorhanden, bis zum Stickoxydul N_2O reducirt wird und dieser Verlust muss also durch stets erneute Zufuhr gedeckt werden.

Eine weitere und zwar nicht die geringste Complication erfolgt durch den Umstand, dass nicht reiner Sauerstoff in die Bleikammern hineingeleitet wird, sondern die Rüstgase, also neben dem Schwefeldioxyd die stickstoffreiche Luft, welche noch dazu beim Abrüsten der Schwefel-erze einen beträchtlichen Theil ihres Sauerstoffs hat abgeben müssen; dieser Zutritt von grossen Mengen Stickstoff fordert eine verhältnissmässig bedeutende Menge von Stickoxyden, damit der Process rasch genug verlaufe; dann aber muss der Stickstoff wieder aus der Kammer herausgelassen werden, wobei er die braunen salpetrigen Dämpfe beständig mit wegführt.

Um den hierdurch drohenden Verlust zu vermeiden, leitet man die entweichenden Gase von unten nach oben durch den sogenannten Gay-Lussacthurm, einen mit Bleiplatten ausgekleideten Thurm, in dem durch oben angebrachte Vertheiler 80-procentige Schwefelsäure beständig über eine Coaksfüllung herunterrieselt; bei richtiger Regulirung werden

NO und NO₂ (und ev. N₂O₄) von der Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure (s. d.) vollständig absorbiert:



aus der am Boden des Gay-Lussachthurms sich sammelnden Schwefelsäure, welche die salpetrige Säure aufgenommen hat, kann letztere leicht wiedergewonnen und auf's neue in den Kammerprocess eingeführt werden.

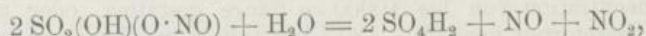
Es geschieht das seit 1859 im Gloverthurm, welcher im Betriebe überall da von weiterer wesentlicher Bedeutung ist, wo man eine concentrirtere Schwefelsäure fabriciren will, als die in den Bleikammern erhaltene, nothgedrungen nur 60—70-procentige sog. „Kammersäure“. Der Gloverthurm ist mit einem Durchmesser von etwa 3 m und einer Höhe von etwa 10 m auf einer soliden Steinbasis aus säurefesten Steinen gebaut, von starken Bleiplatten umgeben und mit gitterähnlich auf einander geschichteten säurefesten Steinen gefüllt. Sowohl die „Nitrose“ des Gay-Lussachthurms, als auch die verdünntere Kammersäure werden auf den Gloverthurm hinaufgepumpt und rieseln aus Vertheilern langsam über die Steinfüllung des Thurmes herab. Aus den mit Schwefel-erzen beschickten Stückkiesöfen und Feinkiesöfen herkommend und zweckmässiger Weise zunächst durch den zum beständigen Ersatz für N₂O₃ dienenden „Salpeterofen“ geleitet, strömen von unten die heissen Röstgase der im Gloverthurm herabfliessenden Säure entgegen, denitriren $[2\text{SO}_2(\text{OH})(\text{O}.\text{NO}) + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{NO}]$ und concentriren dieselbe bis auf eine Stärke von circa 80 Proc.; eine noch weitergehende Concentration würde das Material des Gloverthurms zerstören. Ein kleiner Theil der im Gloverthurm bis auf 80 Procent eingeehten Schwefelsäure wird durch Vermittelung eines gusseisernen Druckkessels auf den Gay-Lussachthurm gehoben, um dort in angegebener Weise die mit dem Stickstoff aus den Bleikammern entweichende salpetrige Säure zu absorbiren; die Hauptmenge der Säure ist ohne weiteres zur Leblanc-Soda und anderen Zwecken verwendbar.

Durch den Gloverthurm hindurch gelangen also die heissen Röstgase, mit der nothwendigen Luft und salpetrigen Säure beladen, und auf eine Temperatur von 60—80° abgekühlt, in den Hauptraum der Schwefelsäurefabrik, die Bleikammern.

Die gasförmige Natur der Materialien, wie die lange Zeitdauer des Schwefelsäurebildungsprocesses fordern ungefähr 0.5 m³ Kammerraum auf je 1 Kilogramm Eisenkies, der innerhalb 24 Stunden abgeröstet wird. Die Bleikammern, aus zusammengelötheten Bleiplatten bestehend, die an ein Holzgerüst befestigt glockenähnlich auf einem Bleiboden mit hohem Rande hängen, so dass die am Boden schwimmende Kammersäure den Verschluss bildet, fassen 1500—3000 m³. Die aus dem System von meistens zwei oder drei Bleikammern wieder austretenden fast schwefelfreien Gase gehen mit einer Temperatur von circa 40° in den Gay-Lussachthurm zur Abgabe der N₂O₃.

Das der Kammersäure bei deren Concentrirung entzogene Wasser, natürlich nur ein Theil des ursprünglich zugeführten, tritt gleichfalls mit in die Bleikammer zurück; ausserdem wird fortwährend Wasserdampf in dieselbe aus einem Dampfkessel eingeblasen, so dass auf 1 kg

Schwefel etwa 2·5 *kg* Wasser kommen. Man erhält so freilich nur die verdünnte wässrige Kammersäure, vermeidet jedoch möglichst die Zerstörung der Bleiplatten durch eine allzu concentrirte Säure. Auch die andauernde Bildung von Nitrosylschwefelsäure in der Bleikammer muss verhindert werden, damit die vorhandene salpetrige Säure nicht allzu sehr dem Oxydationsprocesse der „Röstgase“ entzogen wird; durch hinlängliche Anwesenheit von Wasser, welches im Ueberschuss die sich beständig bildende Nitrosylschwefelsäure sofort wieder zurückersetzt:



wird dieses erreicht. Gegen Ende des Bleikammersystems nimmt das SO_2 der Röstgase immer mehr ab, das regenerirt vorhandene N_2O_3 dagegen mehr und mehr zu: zuletzt müssen die Gase intensiv rothgefärbt und noch mit etwas Sauerstoffgehalt in den Gay-Lussachthurm treten, da Stickoxyd NO dort nicht absorhirt werden, sondern verloren gehen würde. Durch fortwährende Analysen der Kammergase wird der Betrieb controlirt; aus 100 Theilen Schwefel, welche nach der Theorie 306 Theile Schwefelsäure liefern sollten, erhält man in gutgeleiteten Fabriken leicht 290—300 Theile.

Der in neuester Zeit vielfache Beachtung findende Lunge-Rohrman'sche Plattenthurm verringert den für die Erzeugung einer bestimmten Menge Schwefelsäure erforderlichen Kammerraum indem er den in Gas oder Nebelform befindlichen Agentien eine grosse Oberfläche darbietet.

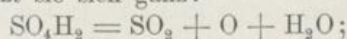
Ein sehr grosser Theil aller Schwefelsäure findet Verwendung zur Darstellung des Natriumsulfats in einem der wichtigsten Processe der chemischen Grossindustrie, dem Leblanc-Sodaverfahren. Jahrzehnte hindurch ging diese Säure in Form der Sodarückstände (wesentlich aus Schwefelcalcium, CaS , bestehend) verloren, obwohl es an Versuchen zur billigen Wiedergewinnung der Säure, oder des darin enthaltenen Schwefels nicht gefehlt hat. Der Erfolg dieser Bestrebungen war jedoch ein nur theilweiser, bis es 1888 Chance gelang, durch Einleiten der an Kohlendioxyd reichen, sonst werthlosen Kalkofengase in die mit Wasser zu einem Brei angerührte Schwefelcalciummasse dieselbe in technisch nutzbarer Weise in Calciumcarbonat CO_3Ca , und Schwefelwasserstoff, H_2S , überzuführen ($\text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{S}$; näheres s. unter „Natriumcarbonat“). Das letztere Gas verbrennt beim Anzünden zu Schwefeldioxyd und Wasserdampf; die Hitze genügt zum Betriebe des Gloverthurms und ausserdem zur Concentration von Säure in auf den Ofen gesetzten Bleipfannen; die Verbrennungsproducte werden nach ihrem Durchgang durch den Gloverthurm in die Bleikammern geleitet, wo man 98 bis 99 Procent des Schwefelwasserstoffs als Schwefelsäure wiedergewinnt. — Wie seiner Zeit der sicilianische Schwefel durch das Abrösten natürlicher Schwefelerze aus der Schwefelsäurefabrication verdrängt worden ist, drückt nun dieses neue Verfahren, wo es bis jetzt eingeführt worden ist, den Bedarf an Pyriten auf ein sehr geringes Maass hinab. Will man keine Schwefelsäure regeneriren, deren Qualität in diesem Falle durch das Fehlen von Arsen und Eisen eine ganz

vorzügliche ist, so kann man den Schwefelwasserstoff auch in Schwefel (S. 168) überführen.

Die im Gloverthurm concentrirte Säure ist eisenhaltig und dunkel gefärbt; zum weiteren Eindampfen empfiehlt sich eine Säure, die man aus den Bleikammern direct in Bleipfannen abgelassen und dort durch Erhitzen auf eine Stärke von 78—82 Procent SO_4H_2 gebracht hat. Da bei grösserer Concentrirung das Blei zu stark angegriffen werden würde, führt man das letzte Eindampfen in Platinretorten aus, welche die tägliche Concentration von bis 10000 *kg* Säure gestatten, oder man verwendet Glasretorten von 150—180 Liter Inhalt, welche in grossen Sandbädern geheizt werden. Die Platinapparate von oft höchst ingenieüser Construction haben den Uebelstand des sehr hohen Preises, die Glasgefässe sind dem Springen ausgesetzt. Kammersäure beginnt bei 130—135° zu sieden, der Siedepunkt steigt aber fortwährend, bis er 338° erreicht hat. Dort destillirt Schwefelsäure, die 98 Procent SO_4H_2 neben Wasser enthält und die man durch Erhitzen auch nicht stärker erhalten kann, da das reine Monohydrat sich beim Erhitzen leicht dissociirt und eine Säure von 98—98.5 Procent zurücklässt. Beim Abkühlen der 98-procentigen Säure auf wenig unter 0° lässt sich aber leicht selbst fabrikmässig reines Monohydrat SO_4H_2 vom Schmelzpunkt $+10.5^\circ$ auskrystallisiren, und auch aus 97—96-procentiger Säure kann man dasselbe bei etwa -10° , unter Einleitung der Krystallisation durch bereits vorhandene Krystalle, noch gewinnen. Das auskrystallisirte Monohydrat wird in Centrifugen von der noch wasserhaltigen Säure getrennt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet es eine vollkommen farblose ölige Flüssigkeit, die indessen meistens durch Staub und dgl. gelblich gefärbt erscheint. Das spec. Gew. des reinen Hydrats ist etwas kleiner wie das der 98-procentigen Säure, und beträgt bei $15^\circ = 1.8384$. — Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels von 1.83—1.84 spec. Gew. enthält 93—96 Procent Monohydrat. — Kühlt man eine Säure von nur etwa 85 Proc. Hydrat auf 0° ab, so scheiden sich grosse, farblose prismatische Krystalle $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vom Schmp. $+7.5^\circ$ ab. Mischt man die Schwefelsäure mit noch mehr Wasser, so tritt ein Maximum der Contraction beider Flüssigkeiten für das spec. Gew. 1.63 ein und die Zusammensetzung entspricht nunmehr dem Hydrat $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Theoretisch kann man die Existenz der drei genannten Hydrate im Hinblick auf die Sechswerthigkeit des Schwefels durch die Annahme von Hydroxylgruppen erklären; man hat $\text{S}(\text{OH})_6$, Hexahydroxylschwefelsäure; $\text{SO}(\text{OH})_4$, Tetrahydroxylschwefelsäure; $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, Dihydroxylschwefelsäure (Monohydrat); man kennt jedoch nur Salze, in welchen die zwei Wasserstoffatome des Monohydrats durch Metalle ersetzt sind, während z. B. für die Ueberjodsäure die Verhältnisse anders liegen.

Schwefelsäuremonohydrat SO_4H_2 beginnt schon bei 40° unter Entweichen von SO_3 zu rauchen und geht beim Destilliren in die bei 338° siedende Säure mit 98.5 Proc. SO_4H_2 über. Die Verflüchtigung der Schwefelsäure ist kein eigentliches Sieden, sondern findet unter theilweiser Dissociation, d. h. unter theilweiser Zersetzung in SO_3 und H_2O statt: bei 420° ist diese Dissociation, wie aus der Dampfdichtebestimmung

hervorgeht, bereits vollständig. In der Glühhitze zerfällt das SO_3 in $\text{SO}_2 + \text{O}$, und wenn man daher die Schwefelsäure auf glühende Steine oder in ein mit Bimstein gefülltes glühendes Platinkölbchen tropfen lässt (vgl. Fig. 32), zersetzt sie sich ganz:



da das gebildete Schwefeldioxyd von Wasser leicht aufgenommen und in Schwefelsäure zurückverwandelt werden kann, ist der Process zur technischen Gewinnung von Sauerstoff vorgeschlagen worden.

Die 60—70-procentige Kammerensäure wird benutzt für Thonerdesulfat und Kunstdünger; die 80-procentige Säure des Gloverthurms für das „Sulfat“ der Leblancsoda und für Pottasche. Ferner wird die Schwefelsäure in mannigfaltigster Weise bei der Gewinnung anderer Säuren verwendet, ebenso bei der Darstellung des Chlors, Phosphors; besonders ausgedehnt ist ihr Gebrauch in der organischen Chemie.

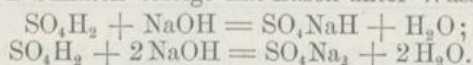
Aus dem specifischen Gewichte einer verdünnten, wasserhaltigen Schwefelsäure lässt sich deren Procentgehalt an Schwefelsäurehydrat annähernd ersehen. Oberhalb 90 Proc. sind die Veränderungen des spec. Gew. so gering und hängen ausserdem so sehr von der (nicht immer feststehenden) Reinheit der Säure ab, dass man hier den Procentgehalt besser durch Maassanalyse bestimmt.

Specif. Gew. bei 15°	100 Gew.- Thle. enth. SO_4H_2	Specif. Gew.- bei 15°	100 Gew.- Thle. enth. SO_4H_2	Specif. Gew. bei 15°	100 Gew.- Thle. enth. SO_4H_2
1·008	1	1·399	50	1·8294	92
1·031	5	1·451	55	1·8339	93
1·069	10	1·502	60	1·8372	94
1·106	15	1·549	65	1·8390	95
1·143	20	1·615	70	1·8406	96
1·184	25	1·675	75	1·8410	97
1·223	30	1·740	80	1·8412	98
1·266	35	1·782	85	1·8403	99
1·306	40	1·8185	90	1·8395	99·5
1·352	45	1·8241	91	1·8384	100

An der Luft raucht kaltes Schwefelsäurehydrat nicht, weil es sich nicht verflüchtigt; indessen ist seine Verwandtschaft zum Wasser sehr bedeutend. Giesst man die concentrirte Säure unter Umrühren in nicht allzuviel Wasser (um Spritzen zu vermeiden, darf man nicht umgekehrt das Wasser in die Säure fliessen lassen), dann erfolgt starke Temperaturerhöhung, so dass Dampfbildung eintritt. Zugleich findet ganz bedeutende Contraction statt, welche man am deutlichsten wahrnimmt, wenn man eine unten zugeschmolzene, meterlange Glasröhre zu $\frac{2}{3}$ mit Schwefelsäure füllt, Wasser darüber schichtet, das obere Flüssigkeitsniveau mit einem Kautschukring markirt und nach dem Zustopfen der Röhre den Inhalt durch Neigen mischt; hierbei sinkt in Folge der Contraction das Flüssigkeitsniveau 5 bis 6 cm unter den ersten Stand. An der Luft zieht die Schwefelsäure deren Feuchtigkeit so energisch an, dass ein mit der Säure nahezu gefülltes offenes Becherglas schon nach kurzer Zeit überfließt; sie kann schliesslich das Fünfzehnfache ihres eigenen Volums Wasser aufnehmen. Deshalb findet sie zum Trocknen von Gasen in Trockenflaschen, durch welche man dieselben hindurchstreichen lässt, Anwendung; ebenso geben Flüssigkeiten und namentlich feste Körper, welche in den sogenannten Exsiccatoren über Schwefelsäure verweilen, ihre Feuchtigkeit an letztere ab, besonders, wenn man die Luft aus dem starkwandigen und hierzu mit einem gut schliessenden Glashahn versehenen Exsiccator („Vacuumexsiccator“)

auspumpt. Zahlreichen organischen Substanzen, die Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, entzieht die Schwefelsäure diese Elemente: der Alkohol $C_2H_5.OH$ geht unter Wasser-
austritt je nach den Bedingungen in Aether $C_2H_5.O.C_2H_5$ oder Aethylen C_2H_4 über;
andere Substanzen, wie Cellulose, Kohlenhydrate, werden dabei verkohlt. Aus demselben
Grunde wirkt die Schwefelsäure, auf die Haut gebracht, bald zerstörend.

Die Schwefelsäure ist eine starke Säure, die selbst in sehr ver-
dünnter Lösung noch scharf sauer schmeckt und reagirt. Ihre beiden
Wasserstoffatome sind durch Metalle unter Bildung von neutralen
schwefelsauren Salzen oder Sulfaten ersetzbar; tritt das Metall
nur an Stelle eines Wasserstoffatoms, so bilden sich die sauren Salze
oder Bisulfate. Die meisten Sulfate sind in Wasser löslich; unlöslich
oder sehr schwer löslich sind besonders das zur qualitativen Erkennung
und quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure dienende Baryum-
sulfat SO_4Ba , ferner Bleisulfat SO_4Pb , Calciumsulfat SO_4Ca .
Unter allen flüchtigen Säuren besitzt die Schwefelsäure die grösste Ver-
wandtschaft zu den Metalloxyden (Basen), und treibt daher die anderen,
namentlich beim Erhitzen aus ihren Salzen aus; ihrerseits wird sie in
der Glühhitze (unter theilweiser Dissociation in SO_2 , O und H_2O) durch
Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure aus ihren Salzen verdrängt.
Die Bildung von Sulfaten erfolgt mit Basen unter Wasseraustritt, z. B.:



Verdünnte Schwefelsäure löst zahlreiche Metalle (Fe, Zn, Co etc.)
unter Entwicklung von Wasserstoff. Concentrirte Schwefelsäure gibt
in der Wärme mit manchen Metallen (Cu, Ag, Hg etc.) Sulfate unter
Bildung von Schwefeldioxyd; auch Metalloide, wie C, P, S werden oxydirt.
Schwefelsaure Salze entstehen ferner durch Oxydation von Schwefel-
metallen; aus SO_2 und Peroxyden (PbO_2 erhitzt sich in SO_2 zum Glühen,
indem SO_4Pb entsteht); durch Oxydation von Sulfiten.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO_3 .

Schwefeldioxyd verbindet sich mit Sauerstoff beim Ueberleiten über
erhitztes fein zertheiltes Platin zu Schwefeltrioxyd, fast vollständig bei
Anwendung der richtigen Verhältnisse. Man kann zu dem Zwecke
Schwefelsäure SO_4H_2 in der Glühhitze in $SO_2 + O + H_2O$ zerlegen, das
Wasser verdichten und absorbiren, worauf man die getrockneten Gase,
um sie zu SO_3 zu vereinigen, über erhitzten platinirten Asbest leitet.
(Letzteren erhält man durch successives Eintauchen von Asbest in Plat-
tinchlorid- und Salmiaklösung; auf der Faser schlägt sich Platinsalmiak
 $PtCl_2, 2NH_4Cl$ nieder, welcher beim nachherigen Glühen Platin in
äusserst feiner Zertheilung zurücklässt.) Man condensirt das so erhaltene
Schwefeltrioxyd für sich, eventuell auch in concentrirter SO_4H_2 zur Ge-
winnung von rauchender Schwefelsäure. — Die Darstellung von SO_3
lässt sich im Kleinen als Vorlesungsversuch demonstrieren. Im Grossen
scheint ein ähnlicher Process auch mit den Rüstgasen ausführbar zu
sein. Die älteste Methode der Anhydridgewinnung besteht in der Zer-
legung trockner Sulfate beim Glühen; so gibt $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$
(Näheres s. u. bei Dischwefelsäure).

Ein ähnliches Verfahren zur Gewinnung von Schwefeltrioxyd beruht darauf, dass das (bei der Salpetersäurebereitung im Rückstand bleibende) Natriumbisulfat SO_4NaH beim Erhitzen Wasser abgibt, so dass pyroschwefelsaures Natron entsteht: $2\text{SO}_4\text{NaH} = \text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$; erhitzt man das Pyrosulfat nunmehr bis auf etwa 600° , so zerfällt es in neutrales Sulfat und Schwefeltrioxyd: $\text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2 = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_3$. Diese Zersetzung des Natriumpyrosulfats wird durch Zusatz von Magnesiumsulfat erleichtert, indem ein Doppelsalz $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg}$ entsteht.

Am bequemsten erhält man im kleineren Maassstabe SO_3 durch Erwärmen von rauchender Schwefelsäure $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ (s. u.); die entweichenden Dämpfe von SO_3 fängt man in einer gut gekühlten Vorlage auf.

Neuerdings kommt Schwefelsäureanhydrid im Handel in gelötheten Blechdosen vor, die 98 Proc. SO_3 und 2 Proc. SO_4H_2 enthalten.

Das Schwefeltrioxyd SO_3 erstarrt bei langsamer Abkühlung zu durchsichtigen Prismen, die bei 14.8° zu einer beweglichen Flüssigkeit schmelzen und bei 46.2° sieden. Das flüssige Trioxyd hat bei 20° das spec. Gew. 1.97. Die abweichenden Eigenschaften, namentlich der höhere Schmelzpunkt des gewöhnlichen Schwefeltrioxyds scheinen auf Anwesenheit kleiner Mengen von $(3\text{SO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2)$ zu beruhen.

Das Schwefeltrioxyd ist sehr hygroskopisch und raucht stark an der Luft. In Wasser löst es sich unter heftigem Zischen, grössere Mengen explosionsartig, zu Schwefelsäure auf.

Leitet man seine Dämpfe durch eine glühende Porzellanröhre, so zerfällt es in SO_2 und Sauerstoff. Aus diesem Zerfall erklärt es sich, warum beim Verbrennen des Schwefels fast ausschliesslich SO_2 und nur Spuren von SO_3 entstehen. Auch die sehr oft beobachteten, mehr oder weniger glatt verlaufenden Oxydationswirkungen des Schwefelsäureanhydrids sowie seiner Hydrate sind gewöhnlich auf einen derartigen Zerfall zurückführbar und daher vom Freiwerden von SO_2 begleitet.

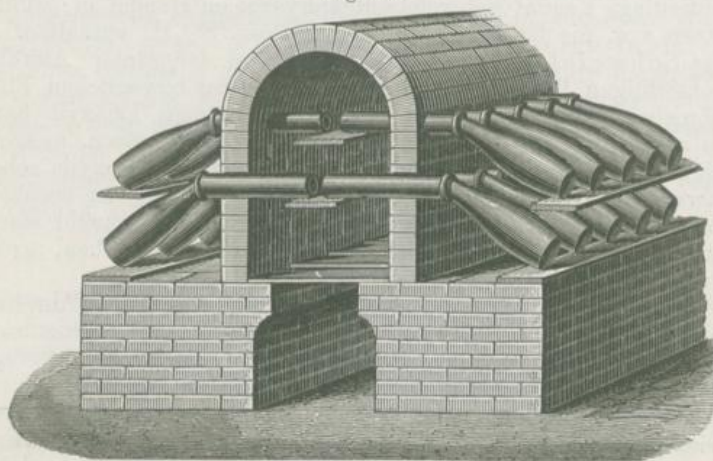
Dischwefelsäure, Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$.

Die Pyroschwefelsäure entsteht durch Vereinigung gleicher Moleküle Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid: $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{SO}_3 = \text{SO}_2(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2(\text{OH})$. In Böhmen wird sie noch immer nach der ältesten Methode der Schwefelsäuregewinnung, durch Glühen von leicht zersetzbaren Sulfaten, gewonnen. Man benutzt dazu den an mikroskopischen Eisenkieskrystallen sehr reichen Vitriolschiefer, welcher möglichst gleichmässig zerkleinert an der Luft sich nach etwa dreijährigem Liegen auf Halden zu Ferro- und Ferrisulfat oxydirt hat. Man laugt aus, dampft ein, calcinirt den erhaltenen rohen „Vitriolstein“ in Flammöfen zur möglichsten Entwässerung und Ueberführung in Ferrisulfat. Den calcinirten zerkleinerten Vitriolstein destillirt man aus Thonkolben in Galeerenöfen (Fig. 63), welche mehrere Reihen der Retorten aufnehmen: $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$, und fängt das entweichende Anhydrid in wenig Wasser oder englischer Schwefelsäure auf, bis die Concentration von $79-80^\circ \text{Bé}$ erreicht ist. Der Retortenrückstand, „caput mortuum“, wird roh oder nach weiterer Verarbeitung in mehreren Nuancen (gelb, braun, roth) als Farbe verwendet. Aus der so

erhaltenen, an der Luft rauchenden und mehr oder weniger gefärbten sogenannten rauchenden Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1.85—1.9, scheiden sich beim Abkühlen grosse, farblose, durchsichtige Krystalle von Pyroschwefelsäure $S_2O_7H_2$ ab, die bei 35° schmelzen und beim Erwärmen leicht in Schwefelsäure und Anhydrid zerfallen, welch' letzteres sich so bequem isoliren lässt.

Seit einigen Jahren wird die feste, krystallinische Pyroschwefelsäure durch Einleiten der berechneten Mengen von SO_3 (aus SO_2 und O, oder aus $S_2O_7Na_2$, s. o. Schwefeltrioxyd) in concentrirte Schwefelsäure im Grossen fabrikmässig dargestellt.

Fig. 63.



In der organischen Farbentechnik findet die rauchende Schwefelsäure vielfach Verwendung, z. B. zum Lösen von Indigo, bei der Fabrication des künstlichen Alizarins, Eosins u. s. f.; ferner bei Verarbeitung von Erdöl, Paraffinöl, Ozokerit.

Schwefelheptoxyd S_2O_7 .

Diese Substanz wurde zuerst dargestellt von Berthelot aus einem Gemenge gleicher Volume SO_2 und O_2 durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen von starker Spannung. Zähflüssige an der Luft rauchende Tropfen, die bei 0° krystallinisch erstarren. In diesem Zustande lässt es sich während mehrerer Tage unverändert aufbewahren, zerfällt aber schliesslich, wie beim Erhitzen augenblicklich, in $2SO_3$ und O. In Wasser löst es sich, indem Schwefelsäure entsteht und Sauerstoff unter Aufbrausen entweicht. Schwefelheptoxyd wirkt auf einzelne Körper, wie $FeSO_4$, $SnCl_2$ u. s. w. oxydirend, jedoch minder stark, als Chlor oder Ozon.

Ueberschwefelsäure $S_2O_8H_2$.

Dem Schwefelheptoxyd entspricht die noch nicht rein erhaltene Ueberschwefelsäure $S_2O_8H_2$, die bei der Elektrolyse von concentrirter, besser noch von 40-procentiger Schwefelsäure an der Anode (wo Sauerstoff und Ozon auftreten) erhalten wird. Diese schwefelsaure Lösung zeigt einzelne Oxydationserscheinungen, ähnlich dem Wasserstoff-superoxyd (s. o.), gibt jedoch weder mit Chromsäure die blaue, wahrscheinlich auf Bildung von Ueberchromsäure beruhende Färbung, noch entfärbt sie Permanganatlösung.

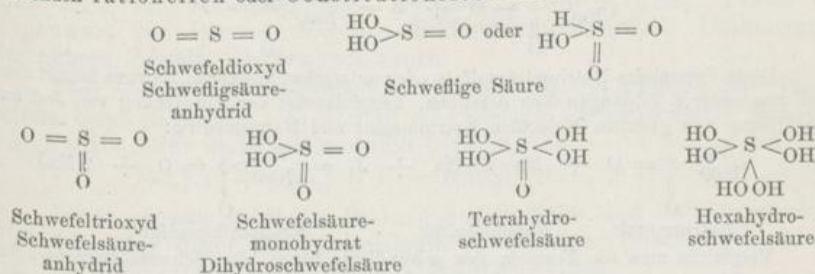
Ueberschwefelsaures Kali, $S_2O_8K_2$, scheidet sich bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Kaliumbisulfat an der Anode als krystallinischer Niederschlag aus. Durch rasches Eintragen in heisses Wasser und Abkühlen krystallisirt das Salz in kleinen Säulen. Oberhalb 100° zersetzt dieses Salz sich in Sauerstoff und $S_2O_7K_2$.

Ueberschwefelsaures Ammoniak, $S_2O_8(NH_4)_2$, durch Elektrolyse von Ammoniumsulfat, wird neuerdings in grösserem Maassstabe technisch dargestellt und als Oxydationsmittel, besonders organischer Substanzen benutzt. Leicht lösliche monokline Krystalle. Die wässrige Lösung zersetzt sich unter Entweichen von Sauerstoff. Das Salz kann zur Darstellung anderer Persulfate benutzt werden.

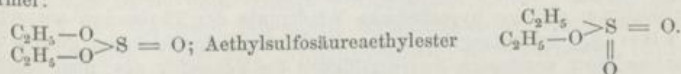
Das Gesamtverhalten der Ueberschwefelsäure kommt am besten in einer dem Wasserstoffsperoxyd ähnlichen Formel zum Ausdruck: $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_3 \cdot OH$.

Rationelle oder Constitutionsformeln der Schwefelsäure-

Die Stellung des Schwefels im periodischen System, sowie die Existenz des Schwefeltrioxyds SO_3 sprechen dafür, dass der Schwefel gegen Sauerstoff sechswerthig ist. Dasselbe gilt auch vom Schwefelatom des Schwefelhexajodids SJ_6 . Im Schwefeldioxyd SO_2 und im Schwefeltetrachlorid SCl_4 ist das Schwefelatom vierwerthig. Zweierthigen Schwefel findet man im Schwefelwasserstoff SH_2 und im Schwefeldichlorid SCL_2 ; ein Oxyd SO ist dagegen bisher unbekannt. Für die vorstehend näher beschriebenen Oxyde und Säuren des Schwefels gelangt man unter diesen Voraussetzungen zu den nachstehenden rationellen oder Constitutionsformeln:



Die beiden verschiedenen Formeln der schwefligen Säure gelten nicht für das Hydrat, denn dieses ist überhaupt nicht bekannt, sondern nur für gewisse Derivate, in denen die beiden Wasserstoffatome der schwefligen Säure durch kohlenstoffhaltige Atomgruppen („organische Radicale“) ersetzt sind. Es entstehen auf solche Weise die organischen Ester der schwefligen Säure, und von diesen sind zwei Reihen bekannt, deren eine sich ihrem Gesamtverhalten nach durch die erste Formel der schwefligen Säure (mit vierwerthigem Schwefel), deren andere sich dagegen durch die zweite Formel derselben (mit sechswerthigem Schwefel) schreiben lässt: Sogeannter Schwefligsäureaethylester bekommt die Formel:



Derartige Substanzen, die bei gleicher Zusammensetzung sich nur durch die „verschiedenartige Bindung der Atome“ innerhalb des Moleculs von einander unterscheiden, bezeichnet man als „isomer“. In der organischen Chemie sind ähnliche Fälle überaus häufig, weshalb die Isomerie für diese letztere von grosser Bedeutung ist.

Den Esterarten der schwefligen Säure entsprechend zusammengesetzt sind deren Salze, wie z. B. Natriumsulfit, SO_3Na_2 . Die rationelle Formel dieser letzteren muss man, wie es scheint, mit sechswerthigem Schwefel schreiben.

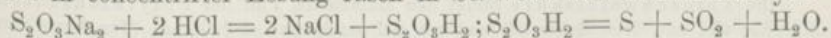
Einfacher wie für die schweflige Säure liegt die Frage nach einer rationellen Formulirung für die Schwefelsäure; beim heutigen Stande unserer Kenntnisse kann man nicht umhin, wie dies durch die obigen Formeln veranschaulicht wird, das Monohydrat

dioxyd: $2 \text{S}_2\text{O}_3 = 3 \text{SO}_2 + \text{S}$; durch Wasser werden aus ihr unter Abscheidung von Schwefel Thioschwefelsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure gebildet. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Schwefelsesquioxyd mit blauer Farbe auf.

Ein dem Schwefelsesquioxyd entsprechendes Hydrat ist nicht bekannt.

Unterschweflige Säure, Thioschwefelsäure. $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$.

Die freie Säure ist nicht bekannt, denn sie spaltet sich, wenn man sie aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit setzt, namentlich in concentrirter Lösung rasch in Schwefel und Schwefeldioxyd:



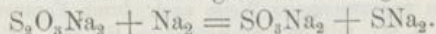
Dagegen krystallisiren die meisten in Wasser löslichen Salze der unterschwefligen Säure (Thiosulfate) gut, gewöhnlich mit Krystallwasser, dessen letztes Molecul nur schwierig entweicht.

Gerade so, wie die schwefligsauren Salze in wässriger Lösung unter Sauerstoffaufnahme leicht in Sulfate übergehen, wandeln sie sich unter Schwefelaufnahme in Thiosulfate um; man erhält demgemäss Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron) durch Kochen einer Natriumsulfitlösung mit Schwefelblumen: $\text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{S} = \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. Dieser in Gegenwart von Basen erfolgende Bildungsprocess ist die Umkehrung des obigen Zerfalls der freien Säure.

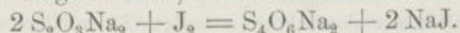
Von besonderem theoretischen Interesse ist die Bildung der Thiosulfate beim Eintragen von Jod in eine Lösung entsprechender Mengen von Natriumsulfit und Natriumsulfid (Spring):



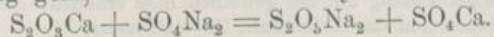
Im Gegensatz zu dieser Bildung aus Sulfiden und Sulfiten werden die Thiosulfate durch Natriumamalgam in wässriger Lösung gespalten:



Cl_2 , Br_2 und J_2 werden vom Natriumthiosulfat unter Entstehung von Tetrathionat aufgenommen, worauf eine Titrationsmethode beruht:



Das stark reducirende Natriumthiosulfat dient daher als „Antichlor“ (zur Entfernung des Chlors aus gebleichten Gespinnsten etc.); in der Photographie, wegen seiner Fähigkeit Doppelsalze zu bilden, zum Fixiren (Entfernen des nicht vom Licht veränderten Chlor-, Brom- und Jodsilbers) u. s. w. Es wird ein nicht unbedeutender Theil der Sodarückstände (wesentlich CaS) auf Natriumthiosulfat verarbeitet, indem man durch Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser zunächst $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ca}$, Calciumthiosulfat, gewinnt und dieses mit Glaubersalz (auch mit Soda) umsetzt, wobei Gyps (resp. Calciumcarbonat) ausfällt und Natriumthiosulfat in Lösung geht, die man bis zur Krystallisation einengt:



Silbernitrat erzeugt in der Lösung eines Thiosulfats einen weissen Niederschlag von Silberthiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ag}_2$, der in überschüssigem Natriumsulfat löslich ist und, besonders in der Wärme, rasch unter Schwärzung zerfällt: $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SAg}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$.

Die erwähnte Löslichkeit des Silberthiosulfats $S_2O_3Ag_2$ in überschüssigem $S_2O_3Na_2$ beruht auf dem Bestreben der Thiosulfate (lösliche) Doppelsalze zu bilden: $S_2O_3Ag_2 + S_2O_3Na_2 = 2 S_2O_3AgNa$.

Das krystallisirte Natriumsilberthiosulfat $S_2O_3AgNa + H_2O$ bildet süß schmeckende Krystalle. In gleicher Weise erklärt sich die Auflösung z. B. von Chlorsilber, die für die Photographie (s. o.) so wichtig ist: $S_2O_3Na_2 + AgCl = S_2O_3AgNa + NaCl$.

Polythionsäuren.

Die Thioschwefelsäure bildet den einfachsten Fall der Polythionsäuren (von πολλός viel und θείον Schwefel, mehrere Schwefelatome enthaltend). Man kennt von diesen, wegen ihrer Unbeständigkeit freilich meistens nur in Form von Salzen, die folgenden, deren Molecularformeln auch gleich die rationellen Formeln unter Hinweis auf die obenstehenden theoretischen Bemerkungen über die Schwefelsäuren beigefügt seien:

$S_2O_3H_2$, Thioschwefelsäure, $HS.SO_2.OH$

$S_3O_6H_2$, Dithionsäure, $\begin{matrix} SO_2.OH \\ SO_2.OH \end{matrix}$

$S_3O_6H_2$, Trithionsäure, $S: \begin{matrix} SO_2.OH \\ SO_2.OH \end{matrix}$

$S_4O_{10}H_2$, Tetrathionsäure, $\begin{matrix} S.SO_2.OH \\ S.SO_2.OH \end{matrix}$

$S_5O_{15}H_2$, Pentathionsäure, $S: \begin{matrix} S.SO_2.OH \\ S.SO_2.OH \end{matrix}$

Wie das speciell für die Thioschwefelsäure schon aus dem oben mitgetheilten, namentlich der Synthese vermittelt Jod und der Spaltung durch Natriumamalgam sich ergibt, kann man das Gesamtverhalten dieser Säuren am einfachsten durch die Annahme erklären, dass in denselben eine oder zwei Gruppen ($SO_2.OH$), sog. Sulfogruppen, enthalten sind (wie auch in den zahlreichen organischen Sulfosäuren); zwischen diese schiebt sich für die höheren Polythionsäuren je ein Schwefelatome mehr ein. Uebrigens lässt sich die Reihe in ungezwungener Weise auch durch Vorausschieben der Hydrate der schwefligen Säure $H.SO_2.OH$ und Schwefelsäure $HO.SO_2.OH$ vervollständigen.

Dithionsäure, $S_3O_6H_2$.

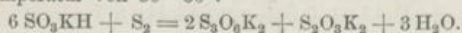
Das Mangansalz dieser ziemlich unbeständigen Säure bildet sich bei der Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Mangandioxyd in der Kälte:



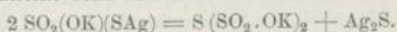
Die wässrige Lösung, in welcher sich ein Theil des Mangans als Mangansulfat befindet ($SO_2 + MnO_2 = SO_4Mn$), wird durch Hinzufügen einer Baryhydratlösung in das in Wasser leicht lösliche Baryumdithionat übergeführt, das nach dem Eindampfen in grossen rhombischen Krystallen $S_3O_6Ba + 2 H_2O$ anschießt. Versetzt man die Lösung des Salzes mit genau der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung von Dithionsäure, welche durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure bis zum spec. Gew. 1.35 concentrirt werden kann, beim weiteren Einengen jedoch zerfällt ($S_3O_6H_2 = SO_2 + SO_4H_2$). Die dithionsauren Salze, Dithionate, werden durch Doppelzersetzung des Barytsalzes mit Sulfaten oder durch Sättigen der Säure in wässriger Lösung mit der gewollten Base erhalten; sie krystallisiren gut und enthalten, ausgenommen das Kaliumsalz, Krystallwasser.

Trithionsäure, $S_4O_{10}H_2$.

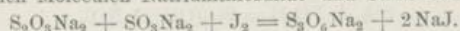
Kaliumtrithionat bildet sich durch Digeriren von Schwefelblumen mit Kaliumbisulfid bei einer Temperatur von 50–60°:



Dasselbe Salz entsteht beim Erwärmen von Kaliumsilberthiosulfat mit Wasser:



Jod gibt mit gleichen Moleculen Natriumthiosulfat und Sulfit Natriumtrithionat:



Umgekehrt wird seine wässrige Lösung durch Natriumamalgam in die genannten Componenten gespalten. Fällt man aus der Kalisalzlösung Kieselfluorkalium aus, so erhält man eine unbeständige, besonders beim Erwärmen rasch in Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zerfallende Lösung der Trithionsäure.

Tetrathionsäure, $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$.

Die Tetrathionate entstehen bei der Einwirkung von Jod auf Thiosulfate:

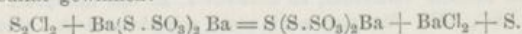


Auf diese von dem Grade der Verdünnung nicht abhängige und auch in saurer Lösung stattfindende Reaction gründen sich die quantitativen volumetrischen Bestimmungen mittelst Jods und Natriumthiosulfats.

Durch Natriumamalgam werden die Tetrathionate im umgekehrten Sinne gespalten. Sie krystallisiren grösstentheils aus Wasser, zerfallen aber leicht in Schwefel und Trithionate. Die wässrige Lösung der freien Tetrathionsäure zersetzt sich gleichfalls bei einer gewissen Concentration ($\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2 = 2\text{S} + \text{SO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$).

Pentathionsäure $\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$.

Diese Säure soll beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine wässrige Lösung von Schwefeldioxyd entstehen. Das Baryumsalz lässt sich aus Schwefelmonochlorid und Baryumthiosulfat gewinnen:

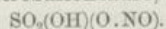


Schwefelstickstoff.

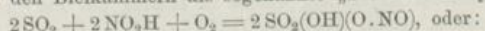
Stickstoffpentasulfid, N_2S_5 , bildet oberhalb seines Schmelzpunkts $+11^\circ$ eine tiefrothe Flüssigkeit. $D_{18} = 1,9$. Riecht dem Jod ähnlich und greift die Schleimhäute stark an.

Schwefelstickstoff, N_4S_4 , entsteht bei der Einwirkung von trockenem NH_3 auf S_2Cl_2 und krystallisirt in durchsichtigen, orangefarbenen rhombischen Säulen. Er schmilzt unter Verpuffung bei 179° , und explodirt auch durch Stoss. Wässrige Säuren und Alkalien wirken zersetzend.

Nitrosylschwefelsäure, Nitrosulfonsäure, (Bleikammerkrystalle),



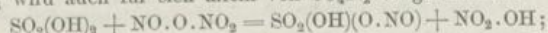
Diese Substanz hat Interesse als Zwischenproduct bei der Schwefelsäurefabrication, wie auch für die quantitative Bestimmung der Stickstoffoxyde. Sie bildet sich beim Zusammentreffen von Schwefeldioxyd, salpetriger Säure (oder Stickoxyden), Sauerstoff und wenig Wasser in den Bleikammern als sogenannte „Bleikammerkrystalle“:



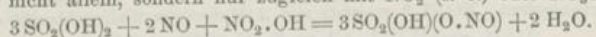
ebenso beim Einleiten von NO und NO_2 in Schwefelsäure (Gay-Lussacthurm):



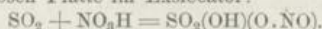
NO_2 oder N_2O_4 wird auch für sich allein von SO_4H_2 aufgenommen:



dagegen NO nicht allein, sondern nur zugleich mit NO_2 (s. o.) oder NO_2H :



Nitrosylschwefelsäure lässt sich am bequemsten darstellen durch Einleiten von Schwefeldioxyd in sehr kalt gehaltenes Salpetersäurehydrat und Trocknen des erhaltenen Krystallbreis auf einer porösen Platte im Exsiccator:

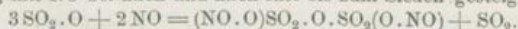


Nitrosylschwefelsäure bildet farblose rhombische Krystalle, zerfliesslich und mit Wasser besonders in der Wärme (Gloverthurm) in Schwefelsäure und N_2O_3 zerfallend (das sich sofort in $\text{NO} + \text{NO}_2$ dissociirt):



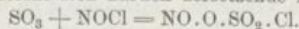
In concentrirter Schwefelsäure (im Gay-Lussachthurm) löst sie sich unzersetzt.

Nitrosylschwefelsäureanhydrid, $\text{S}_2\text{O}_7(\text{NO})_2$. Entsteht beim Erhitzen der vorgeannten Säure, neben NO , NO_2 und SO_4H_2 , und wird am einfachsten dargestellt durch Sättigen von SO_3 mit NO bei nach und nach fast bis zum Sieden gesteigerter Temperatur:



Es bildet aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, farblose, harte, quadratische Krystalle, schmilzt bei 217° und siedet bei ca. 360° . Zersetzt sich mit viel Wasser.

Nitrosulfurylchlorid, $\text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$. Bildet sich aus SO_3 und Nitrosylchlorid NOCl als weisse, blättrige, leicht sich zurück zersetzende Masse:



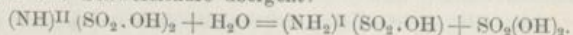
Amidartige Derivate der Schwefelsäure.

Sulfamid, $(\text{NH}_2) \text{SO}_2 (\text{NH}_2)$, lässt sich nach W. Traube (Berl. Ber. 26, 607) isoliren aus den Producten der Einwirkung von NH_3 auf in Chloroform gelöstes Sulfurylchlorid $[\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 4 \text{NH}_3 = \text{SO}_2 (\text{NH}_2)_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}]$. Grosse farblose Krystalle, sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; schmilzt gegen 81° . Durch „Verseifung“ mit Alkalien gibt das Sulfamid als Endproducte K_2SO_4 und 2NH_3 . In jeder NH_2 -gruppe ist 1 H-atom durch Metalle vertretbar, so entsteht z. B. das Silbersalz $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$.

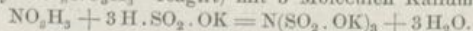
Sulfimid, $\text{SO}_2(\text{NH})$, für sich noch nicht rein dargestellt, aber als einbasische Säure gut krystallisirende Salze gebend, bildet sich neben dem Sulfamid, sowie auch beim Erhitzen desselben auf 200° . Sulfimidsilber, SO_2NAg , glänzende Nadeln, die sich in 500 Th. Wasser lösen. Sulfimid gibt durch verdünnte Säuren in der Wärme rasch SO_4H_2 und NH_3 .

Amidosulfonsaures Ammoniak $(\text{NH}_2) \text{SO}_2 \cdot \text{O}(\text{NH}_4)$ bildet sich bei directer Einwirkung von NH_3 auf SO_3 ; die in diesem Salz enthaltene Amidosulfonsäure $(\text{NH}_2)\text{I} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ gibt mit Baryumchlorid die gewöhnliche Reaction der Schwefelsäure nicht mehr, ist jedoch eine in freiem Zustande beständige Säure und kann in grossen durchsichtigen monoclinen Krystallen erhalten werden. Amidosulfonsäure stellt man am bequemsten durch Anlagerung von SO_2 an Hydroxylamin $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ dar (Berl. Ber. 25, 473); aus 100 Th. Hydroxylaminchlorhydrat erhält man mindestens 60 Th. Amidosulfonsäure. Die Säure zersetzt sich unter Schmelzung wenig oberhalb 200° , und auch beim Kochen der wässrigen Lösung nur langsam (zu Ammoniumbisulfat).

Imidosulfonsaures Ammoniak $\text{HN} \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O}(\text{NH}_4) \\ \text{SO}_2 \cdot \text{O}(\text{NH}_4) \end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von NH_3 auf Chlorsulfonsäure $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$; basisches Salz $(\text{NH}_4)\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_4)_2$ entsteht aus der Lösung des amidosulfonsauren Ammoniaks, beim Abdampfen derselben, in grossen wohl ausgebildeten Krystallen, welche in Lösung mit Baryumchlorid gleichfalls keine merkliche Reaction geben. Die freie Imidosulfonsäure $(\text{NH})^{\text{II}} (\text{SO}_2 \cdot \text{OH})_2$ ist kaum in freiem Zustande darzustellen, weil sie sehr leicht unter Wasseraufnahme in Amidosulfonsäure und Schwefelsäure übergeht:



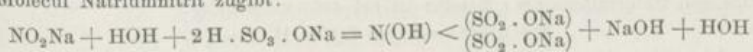
Nitrilsulfonsaures Kali $(\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) - \text{N} \begin{matrix} (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \\ (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \end{matrix}$ gut krystallisirendes Salz, wird durch Condensation (1 Mol.) salpetriger Säure in wässriger Lösung (wobei dieselbe als Orthohydrat „ NO_3H_3 “ reagirt) mit 3 Moleculen Kaliumbisulfat erhalten:



Die freie Nitrilsulfonsäure ist nicht darstellbar, da sie mit Wasser $2\text{SO}_4\text{H}_2$ abspaltet, indem zugleich Amidosulfonsäure entsteht.

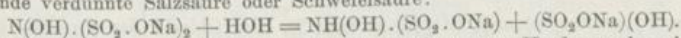
Die vorstehenden Sulfonsäuren lassen sich als Ammoniak NH_3 betrachten, dessen Wasserstoff ganz oder theilweise durch „Sulfogruppen“ (SO_3H) ersetzt ist; nahe damit verwandt, auch durch ihre Bildungsweise, sind analoge Derivate des Hydroxylamins $\text{NH}_2(\text{OH})$ und des hypothetischen Dihydroxylamins $\text{NH}(\text{OH})_2$ [$\text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$].

Hydroxylamindisulfonsaures Kali $\text{N}(\text{OH}) < \begin{matrix} (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \\ (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \end{matrix}$ wird erhalten, indem man (2 Mol.) Natriumbisulfit $\text{H} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONa}$ in conc. wässriger Lösung bei etwa 0° zu 1 Molecül Natriumnitrit zugibt:



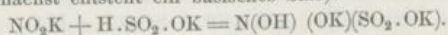
und aus der Lösung des leicht löslichen Natronsalzes durch Chlorkalium das Kalisalz in compacten schwer löslichen glänzenden Krystallen ausscheidet.

Hydroxylaminmonosulfonsaures Natron $\text{NH}(\text{OH}) \cdot (\text{SO}_2 \cdot \text{ONa})$ bildet sich aus dem vorgenannten Disulfonat durch Eintragen seiner alkalischen Lösung in stets vorwaltende verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure:



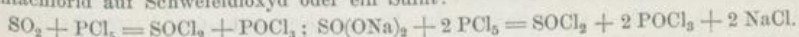
Zur Darstellung von (leichtlöslichem) schwefelsaurem Hydroxylamin werden die vorstehenden Salze in nicht alkalischer wässriger Lösung länger auf 100° oder kurze Zeit auf 130° erhitzt, wobei sich die Sulfogruppen abspalten. Die Producte trennt man durch fractionirte Krystallisation.

Dihydroxylaminsulfonsaures Kali $\text{N}(\text{OH})_2(\text{SO}_2 \cdot \text{OK})$ erhält man unter geeigneten Bedingungen durch Condensation von 1 Molecül Kaliumbisulfit mit 1 Mol. salpetriger Säure (zunächst entsteht ein basisches Salz):



Thionylchlorid, SOCl_2 .

Thionylchlorid oder Schwefligsäurechlorid erhält man bei Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Schwefeldioxyd oder ein Sulfit:

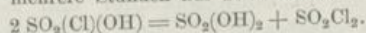


Es bildet eine farblose, erstickend riechende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.676 bei 0° und dem Sdp. 78° . Als Säurechlorid oder Chloranhydrid der schwefligen Säure wird das Thionylchlorid von Wasser in schweflige Säure und HCl zerlegt: $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 2 \text{HCl}$.

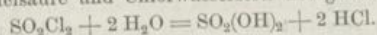
Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 .

Erinnert in seinen Bildungsweisen und seinem Verhalten sehr an das Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid SO_3 , so dass man es auch als Chlorid oder Chloranhydrid der Schwefelsäure auffassen kann. Es wurde von Regnault 1838 durch Vereinigung gleicher Volume Schwefeldioxyd und Chlor unter dem Einflusse des Sonnenlichts erhalten, und entsteht auch, wenn man diese Gase in einer geräumigen Flasche die etwas Kampher enthält, zusammentreten lässt: $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$.

Sehr leicht kann man Sulfurylchlorid dadurch darstellen, dass man Chlorsulfonsäure im Einschmelzrohr mehrere Stunden auf 180° erhitzt:



Das Sulfurylchlorid ist eine farblose, stechend riechende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.66 bei 20° und dem Sdp. 70° . Durch ein Molecül Wasser wird es in Chlorsulfonsäure (s. u.), durch eine grössere Menge Wasser aber langsam in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff übergeführt:

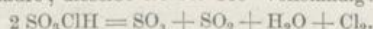


Bei 180° besteht der Dampf des Sulfurylchlorids noch aus den Molecülen SO_2Cl_2 , bei 440° ist er aber bereits vollständig in SO_2 und Cl_2 dissociirt.

Chlorsulfonsäure, $\text{SO}_2(\text{Cl})(\text{OH})$.

Durch directe Vereinigung von Schwefeltrioxyd SO_3 und trockenem Chlorwasserstoff HCl bildet sich die Chlorsulfonsäure oder das Sulfuryloxychlorid $\text{SO}_2(\text{Cl})(\text{OH})$. Seine Bildung aus Sulfurylchlorid und 1 Mol. Wasser zeigt, dass es die zwischen Sulfurylchlorid und Schwefelsäure intermediäre Substanz ist. Am leichtesten erhält man Chlorsulfonsäure durch Einleiten von HCl in verflüssigte Pyroschwefelsäure und Abdestilliren. Farblose Flüssigkeit vom specif. Gew. 1.785 bei 0° , Sdp. 158° .

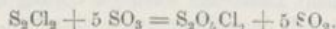
Mit Wasser zersetzt sich die Chlorsulfonsäure energisch unter Bildung von Schwefelsäure. Schon wenig oberhalb der Siedetemperatur, bei 180° , beginnt die Dissociation der gasförmigen Chlorsulfonsäure; dieselbe ist bei 440° vollständig:



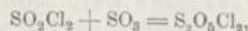
Die Chlorsulfonsäure enthält noch eine Hydroxylgruppe und kann demnach noch als einbasische Säure fungiren. Ihr Kaliumsalz bildet sich durch directe Vereinigung von SO_3 mit KCl .

Disulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

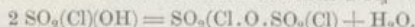
Das Pyrosulfurylchlorid, $\text{SO}_2(\text{Cl}).\text{O}.\text{SO}_2(\text{Cl})$, oder Chlorid der Pyroschwefelsäure, $\text{SO}_2(\text{OH}).\text{O}.\text{SO}_2(\text{OH})$, wurde zuerst von Rose aus Schwefeltrioxyd und Chlorschwefel erhalten:



Es bildet sich bei zahlreichen Reactionen, u. a. durch Vereinigung von Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd:



ferner wenn man zwei Moleculen Chlorsulfonsäure durch PCl_5 Wasser entzieht:



Das Disulfurylchlorid ist wie die übrigen Chloranhydride des Schwefels eine farblose, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1.819 bei 18° und dem Siedepunkt 146° . Es geht ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand über, erleidet jedoch oberhalb 210° Dissociation und ist bei 440° ganz nach der Gleichung $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 = \text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ zerfallen. In Wasser löst sich das Pyrosulfurylchlorid langsam zu Schwefelsäure und Salzsäure auf.

Durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Chlorsulfonsäure (2 Mol.) und Chlorschwefel (1 Mol.) bei -15° erhält man das eigenthümlich angreifend riechende, weisse krystallinische, hygroskopische Schwefeloxytetrachlorid, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, Sdp. 57° .

Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

Der bereits 1796 von Lampadius beim Destilliren von Kohlen mit Schwefelkies zufällig erhaltene Schwefelkohlenstoff wurde 1802 von Clément und Désormes durch die Einwirkung des Schwefels auf glühende Kohlen ganz so dargestellt, wie man ihn noch jetzt bereitet. Die Natur des Körpers, den die Genannten nicht reinigten, blieb indessen zweifelhaft, bis er von Vauquelin 1811 mit aller Sorgfalt durch glühendes Kupfer in Schwefelkupfer und Kohle zerlegt wurde.

Die Vereinigung des Schwefels mit Kohlenstoff zu CS_2 findet noch nicht beim Siedepunkt des ersteren statt, erfolgt vielmehr erst dann, wenn Schwefeldämpfe über rothglühende Kohlen geleitet werden; bei noch höherer Temperatur zersetzt sich CS_2 wieder in seine Bestandtheile. Die Fabrication des Schwefelkohlenstoffs wird gewöhnlich so betrieben, dass man in aufrechtstehenden cylindrischen, gusseisernen Retorten Kohlenstücken zum Glühen erhitzt und durch eine fast bis auf den Retortenboden reichende Porzellanröhre nach und nach Schwefel einträgt, welcher schmilzt, verdampft und sich mit dem glühenden Kohlenstoff verbindet ($\text{C} + \text{S}_2 = \text{CS}_2$). Die mit wenig unzersetztem Schwefel

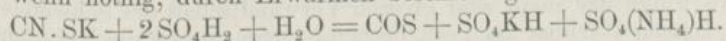
entweichenden flüchtigen Dämpfe werden in Kühlapparaten sorgfältig condensirt und das Product durch Rectification gereinigt; Beimengungen, wie SH_2 , von dem Wasserstoffgehalt der Kohlen herrührend, werden durch Chlorkalk- oder Kaliumpermanganatlösung u. dgl. entfernt.

Schwefelkohlenstoff, CS_2 , bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, und besitzt in reinem Zustande einen angenehmen ätherischen Geruch. Am Licht zersetzt er sich; einige Wochen dem Sonnenlicht exponirt, enthält er Schwefel und eine unlösliche rothbraune Substanz (CS) etc. Er siedet bei 46° , erstarrt bei -116° und schmilzt bei -110° . Mit Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältnisse mischbar. 1 Liter Wasser löst bei $0^\circ = 2.04 \text{ g CS}_2$, bei $20^\circ = 1.79 \text{ g}$; beim Destilliren geht alles mit den ersten ca. 20 cm^3 Wasser über. Das specif. Gewicht bei 0° ist 1.2905. Bringt man ihn auf einer flachen Schaaale durch einen kräftigen feuchten Luftstrom zum raschen Verdunsten, so erstarrt er theilweise zu blumenkohlähnlichen Massen, einem Hydrat. Wegen seiner antiseptischen Wirkung wird er als Conservierungsmittel benutzt; er ist giftig und seine Dämpfe tödten kleinere Thiere. Der Schwefelkohlenstoff bildet ein vortreffliches Lösungsmittel für Schwefel, Jod, Phosphor, Harze, Fette, ätherische Oele, u. s. w.; er dient daher neuerdings in der Technik zur Extraction oder Reinigung vieler Producte. Er ist sehr leicht entzündlich, sein Dampf schon bei 150° , und an staubbedeckten Metallflächen sogar schon unter 100° ; mit Luft und Sauerstoff bildet er explosive Gemische; die Verbrennungsproducte sind 2SO_2 und CO_2 . Mit Stickoxyd (S. 78) gibt er eine glänzende blaue Flamme, reich an chemisch wirksamen Strahlen.

Mit Alkalisulfidlösungen vereinigt sich Kohlendisulfid zu Salzen, welche den Carbonaten analog zusammengesetzt sind, und als Thiocarbonate oder schwefelkohlen-säure Salze bezeichnet werden: $\text{CS}_2 + \text{SNa}_2 = \text{CS}_3\text{Na}_2$. Mittel gegen Phylloxera. Die wässrige Lösung derselben zersetzt sich beim Kochen: $\text{CS}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$; mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die freie Schwefelkohlen-säure als rothbraunes, unbeständiges Oel aus. Das Silbersalz der Schwefelkohlen-säure ist gelb, das Kupfersalz braun und das Bleisalz roth; alle geben nach kurzer Zeit schwarze Schwefelmetalle.

Kohlenoxysulfid oder Carbonylsulfid, COS.

Das Kohlenoxysulfid COS wurde 1867 von Than beim Durchleiten von Schwefeldampf mit Kohlenoxyd durch glühende Röhren erhalten ($2\text{CO} + \text{S}_2 = 2\text{COS}$); diese Vereinigung ist keine vollständige und hängt ganz von der Temperatur ab, indem bei stärkerer Hitze wieder Zerfall in umgekehrter Richtung eintritt. Derselbe erhielt es auch, nach der gewöhnlich benutzten Darstellungsmethode, indem er Rhodankalium durch Zusammenbringen mit verdünnter Schwefelsäure (5 Theile auf 4 Theile Wasser) zerlegte. Die sofort beginnende Gasentwicklung wird durch Eintauchen des Kolbens in Wasser gemässigt, oder wenn nöthig, durch Erwärmen beschleunigt:



Man befreit das Gas von Blausäure möglichst durch feuchtes Quecksilberoxyd, von CS_2 ebenso durch gut gekühlte Kautschukschnitzel (besser durch Triäthylphosphin); eventuell fängt man es über Queck-

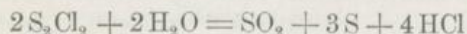
silber auf, da es in Wasser ziemlich löslich ist. Weitere Bildungsweisen sind sehr zahlreich, z. B. $3\text{SO}_3 + \text{CS}_2 = \text{COS} + 4\text{SO}_2$; ferner $2\text{CO}_2 + 3\text{S} = 2\text{COS} + \text{SO}_2$.

Kohlenoxysulfid ist ein farbloses, schwach riechendes Gas vom specif. Gew. 2.1046, welches bei 0° durch einen Druck von 12.5 Atmosphären zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet wird. Dieselbe verwandelt sich bei rascher Verdunstung in eine schneeartige Masse. Wasser löst sein gleiches Volum, und zersetzt es dann langsam ($\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$); kommt in einzelnen Schwefelquellen vor.

Ein durch den galvanischen Strom in's Glühen versetzter Platindraht zerlegt das COS vollkommen und ohne Volumveränderung in CO und Schwefel. Das Gas entzündet sich schon durch einen glimmenden Spahn, und gibt mit Luft und Sauerstoff höchst explosive Gemische ($2\text{COS} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$). Durch wässrige Alkalien wird es unter Zersetzung gelöst: $\text{COS} + 4\text{KOH} = \text{CO}_3\text{K}_2 + \text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2 .

Leitet man sorgfältig getrocknetes Chlorgas durch eine tubulirte Retorte, in der sich geschmolzener Schwefel befindet, so entsteht Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2 , und destillirt in die gut zu kühlende Vorlage über. Durch Rectification gereinigt ist dasselbe eine bei 138° unzersetzt siedende gelbrothe Flüssigkeit von erstickendem Geruch und vom specifischen Gewicht 1.7 bei 0° . Von Wasser wird es vollständig zersetzt:



und raucht deshalb stark an feuchter Luft. Das Monochlorid löst Schwefel reichlich auf und findet daher Verwendung zum Vulcanisiren des Kautschuks.

Schwefeldichlorid, SCl_2 .

Sättigt man das Monochlorid in der Kälte mit Chlor und entfernt schliesslich den Ueberschuss des letzteren, indem man einen getrockneten Strom von Kohlendioxydgas durch die Flüssigkeit hindurchleitet, so erhält man stets ein braunrothes Oel von der Zusammensetzung SCl_2 und dem specifischen Gewicht 1.62. Bei etwa 64° zerfällt dasselbe, indem es zu sieden scheint, in das Monochlorid und Chlor. Wasser zerlegt es nach der Gleichung: $2\text{SCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 4\text{HCl} + \text{S}$. Mit verschiedenen ungesättigten Substanzen, wie Aethylen, Amylen, Arsen-trichlorid, vereinigt sich das Schwefeldichlorid zu wohlcharakterisirten Verbindungen.

Schwefeltetrachlorid, SCl_4 .

In Folge der nicht sehr grossen Verwandtschaft des Schwefels zum Chlor, seinem Nachbar im periodischen System, nimmt die Unbeständigkeit der Schwefelchloride mit dem Wachsen des Chlorgehalts zu und ein Schwefelhexachlorid SCl_6 ist trotz der Sechswerthigkeit des Schwefels nicht mehr bekannt. Ein Oel von der Zusammensetzung des Schwefel-

tetrachlorids, SCl_4 , bildet sich beim Sättigen von Schwefeldichlorid mit Chlor bei -30° ; die Dissociation dieses Tetrachlorids beginnt schon bei -20° und ist bei $+6^\circ$ nahezu vollständig. Durch Wasser wird es in SO_2 und 4 HCl zerlegt. Mit einigen Chloriden, wie SnCl_4 , AsCl_3 , tritt das Schwefeltetrachlorid zu beständigen krystallisirenden Verbindungen zusammen. —

Mit Brom gibt der Schwefel eine rubinrothe, bei $190-200^\circ$ unter Dissociation siedende Flüssigkeit S_2Br_2 ; mit Jod kennt man zwei krystallisirende Substanzen, das Schwefelmonojodid S_2J_2 und das Schwefelhexajodid S_2J_6 , welch' letzteres sich schon beim längeren Liegen an der Luft unter Entweichen von Jod zersetzt.

Kohlenstoffsulfochlorid oder Thiocarbonylchlorid (Thiophosgen), CCl_2S .

Aus Perchlormethylmercaptan und fein zertheiltem Silber:



Zur Darstellung grösserer Mengen von Thiophosgen reducirt man das Mercaptan mit Zinnchlorür: $\text{CCl}_3 \cdot \text{SCl} + \text{SnCl}_2 = \text{CCl}_2\text{S} + \text{SnCl}_4$.

Rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, Siedep. 73° . Specif. Gew. bei $15^\circ = 1.5085$. Das Thiophosgen ist ein in der organischen Chemie mitunter benutztes brauchbares Reagens.

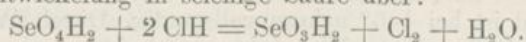
10. Selen.

Se = 79.1.

Das Selen ist zwar in der Natur ziemlich verbreitet, kommt jedoch immer nur in sehr kleinen Mengen vor und gehört daher zu den selteneren Elementen. Gediogenes Selen findet sich bei Culebras in Mexico, und wurde auch in Verbindung mit Schwefel bei einigen Vulkanen beobachtet. Meistens trifft man es in Verbindung mit Metallen, namentlich mit Blei, Silber und Quecksilber. Ferner findet es sich in Eisenkiesen und Kupferkiesen und wenn man diese zur Fabrication der Schwefelsäure verwendet, sammelt das Selen sich in dem Bodensatze oder Schlamme der Bleikammern an, indem das beim Rösten der Kiese entstandene Selendioxyd durch SO_2 zu Selen reducirt wird. Im Jahre 1817 entdeckte Berzelius dieses Element im Bodensatze einer Bleikammer in Gripsholm, wo Fahluner Schwefelkies verarbeitet wurde; er nannte dasselbe Selen (von $\sigma\epsilon\lambda\eta\nu\eta$, der Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des „Tellurs“ anzudeuten. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius die Darstellung und Untersuchung seiner wichtigsten Verbindungen. Mitscherlich beobachtete dann zuerst 1827 die der Schwefelsäure entsprechende Selensäure.

Aus dem Kammerschlamm wird das Selen isolirt, indem man denselben in Wasser vertheilt und Chlor einleitet, wodurch das Selen in lösliche selenige Säure und zuletzt auch in Selensäure SeO_4H_2 übergeht. Dampft man das gelöste Selen nach dem Abfiltriren auf ein kleines

Volum ein, und erhitzt mit starker Salzsäure, so geht alle Selensäure unter Chlorentwicklung in selenige Säure über:



In die Lösung der selenigen Säure leitet man Schwefeldioxyd ein, oder fügt vorsichtig Bisulfitlösung zu, wodurch das Selen als rothes Pulver ausfällt:



Man kann auch den ausgewaschenen Schlamm mit conc. Cyankaliumlösung extrahiren und aus dem gelösten CNSeK das Selen durch Salzsäurezusatz ausfällen. —

Leitet man SO_2 in eine kalte Lösung von seleniger Säure ein, so wird das Selen als rother, amorpher Niederschlag, spec. Gew. 4·26, abgeschieden, welcher sich in viel Schwefelkohlenstoff löst; aus einer erwärmten Lösung wird es dagegen als schwarzes, krystallinisches, indessen gleichfalls lösliches Pulver, spec. Gew. 4·28, gefällt. Auch das sog. metallische Selen (s. u.) geht, geschmolzen und rasch stark erkaltet, wieder in amorphes lösliches Selen über, dann eine dunkle spröde in dünnen Schichten roth durchscheinende Masse von muschligem Bruch, spec. Gew. 4·28. Auch aus seiner grünen Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure wird Selen durch Wasser theilweise wieder amorph ausgefüllt. Schwefelkohlenstoff als Krystallisationsmittel gibt kleine, durchscheinende dunkelrothe Krystalle, die mit dem monoclinen Schwefel isomorph sind, vom spec. Gew. 4·5. Einen scharfen Schmelzpunkt haben diese löslichen Modificationen des Selens nicht.

Erwärmt man das amorphe oder krystallinische lösliche Selen einige Zeit auf 100° , so erhitzt es sich plötzlich auf hohe Temperatur bis über 200° , und geht in eine krystallinische, bläulichgraue Masse über, das metallische, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen vom Schmp. 217° ; spec. Gew. 4·8. Es krystallisirt hexagonal-rhomboedrisch und ist vollkommen isomorph mit dem natürlich vorkommenden Tellur. Dieselbe Modification bildet sich auch, wenn man geschmolzenes, stark erhitztes Selen rasch auf 210° abkühlt und auf dieser Temperatur hält, bis es unter Steigerung der Temperatur auf 217° plötzlich zur metallischen Modification erstarrt. Aus einer Lösung von Selenkalium scheidet sich an der Luft schwarzes, blättrig krystallinisches Selen vom spec. Gew. 4·8 ab. Selen siedet gegen 670° , unter Umwandlung in einen dunkeln gelben Dampf; seine Dampfdichte nimmt mit steigender Temperatur fortwährend ab und entspricht oberhalb 900° , von wo an sie constant wird, der Formel Se_2 .

Das Verhalten des Selens stimmt somit ganz mit dem des Schwefels überein, da auch in den Modificationen des Selens eine schrittweise stärkere gegenseitige Anziehung der Selenatome (messbar durch das immer grösser werdende specifische Gewicht und somit kleinere Atomvolum) deutlich zu Tage tritt, die ihr Maximum im sog. metallischen Selen erreicht:

rhombischer S	spec. G. 2·07	metallisches Se	spec. G. 4·80
monocliner S	spec. G. 1·96	aus CS_2 kryst. Se	spec. G. 4·50
in CS_2 unlöslicher S	spec. G. 1·91	amorph. rothes Se	spec. G. 4·26

Amorphes oder glasartiges Selen leiten die Elektrizität nicht; das metallische Selen leitet die Elektrizität weit besser, wenn man es dem Lichte aussetzt, als dies im Dunkeln der Fall ist. Im Sonnenlichte wächst eigenthümlicherweise das Leitungsvermögen bis auf das Zehnfache, während es umgekehrt beim Erwärmen abnimmt.

Das Selen gleicht nicht nur in seinen physikalischen Eigenschaften, sondern auch in seinem chemischen Verhalten durchaus dem Schwefel. Erhitzt man Selen an der Luft, so verbrennt es mit röthlichblauer Flamme und eigenthümlichem, an Rettig erinnernden Geruch zu Selen-dioxyd SeO_2 . Selen verbindet sich mit Metallen und mit Nichtmetallen, indem es 2-, 4- oder 6-werthig fungirt.

Selenwasserstoff, SeH_2 .

Entsteht durch directe Vereinigung seiner Elemente, besonders reichlich bei 500° . Es entweicht als Gas durch Zersetzung von Selenisen FeSe mit verdünnter Salzsäure oder beim Erwärmen von Selen mit Colophon. Farbloses, giftiges Gas von stechend widerlichem Geruch; schmilzt bei -68° , siedet bei -41° , dissociirt sich oberhalb 150° , die Dissociation steigert sich bis 270° , um dann abzunehmen und bei 520° fast ganz zu verschwinden; bei noch höherem Erhitzen nimmt sie schliesslich wieder zu. Die wässrige Lösung röthet Lakmus und erleidet rasch durch den Sauerstoff der Luft Zersetzung, unter Abscheidung von Selen. Mit einer Reihe von Metallsalzlösungen erhält man Niederschläge von Seleniden, ähnlich wie durch SH_2 .

Selenmonochlorid, Se_2Cl_2 .

Die Chloride des Selens sind beständiger als diejenigen des Schwefels; das Selenchlorür wird wie die entsprechende Schwefelverbindung aus seinen Componenten erhalten und bildet ein braungelbes Oel vom spec. Gew. 2.91 bei 17° . Durch Wasser wird es allmählich zerlegt; für sich destillirt es ohne Zersetzung und seine Dampfdichte wurde der theoretischen entsprechend gefunden.

Selentetrachlorid, SeCl_4 .

Durch Einwirkung von Chlor auf das Monochlorid oder aus SeO_2 und 2PCl_2 . Hellgelber krystallinischer Körper, beim Erhitzen ohne vorheriges Schmelzen und in einer Röhre im Chlorstrom bei 200° ohne Zersetzung sublimirbar; in einer Stickstoffatmosphäre bei 300° ist dagegen der Dampf zerfallen nach der Gleichung: $2\text{SeCl}_4 = \text{Se}_2\text{Cl}_2 + 3\text{Cl}_2$.

Selenmonobromid, Se_2Br_2 , ist eine schwarzrothe Flüssigkeit; Selentetrabromid, SeBr_4 , bildet eine braunrothe, krystallinische Masse; Selenmonojodid, Se_2J_2 , und Selentetrajodid, SeJ_4 , sind körnig krystallinische Substanzen.

Selendioxyd, SeO_2 .

Wie der Schwefel zu Schwefeldioxyd, verbrennt das Selen in der Luft oder in Sauerstoff mit intensiv blauer Flamme zu Selendioxyd oder Selenigsäureanhydrid, SeO_2 . Dasselbe bildet lange, vierseitige, glänzend weisse Prismen, welche, ohne zu schmelzen, bei etwa 330° sublimiren.

Selenige Säure, SeO_3H_2 .

Die selenige Säure wird durch Erwärmen von Selen mit Salpetersäure erhalten. Sie bildet sich auch beim Auflösen des Selendioxyds in Wasser. Löst man 5 Theile Dioxyd in 1 Theil heissem Wasser, so scheiden sich bei der Abkühlung salpeterähnliche Krystalle des Säurehydrats aus; beim Erhitzen geben dieselben das Hydratwasser wieder ab, unter Rückbildung von Selendioxyd. Schweflige Säure reducirt die selenige Säure

zu rothem, pulverigen Selen (wie es sich im Kammerschlamm und im Flugstaub der Schwefelsäurefabrication findet): $\text{SeO}_3\text{H}_2 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Se}$. Die selenige Säure bildet als zweibasische Säure die Selenite; ausser den neutralen und sauren kennt man auch übersaure Salze. Alle sauren Selenite sind wasserlöslich, von den neutralen lösen sich nur die Alkalisalze leicht in Wasser. — Selenylchlorid, SeOCl_2 , bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt, bei $+10^\circ$ schmilzt und bei 179.5° siedet. Es entsteht aus Selendioxyd und Selentetrachlorid: $\text{SeO}_2 + \text{SeCl}_4 = 2\text{SeOCl}_2$.

Selensäure, SeO_4H_2 .

Oxydirt man das Selen oder die selenige Säure bei Gegenwart von Wasser vermittelt Chlor, so erhält man Selensäure: $\text{SeO}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{SeO}_4\text{H}_2 + 2\text{ClH}$.

Durch Abdampfen lässt sich die vom Chlorwasserstoff befreite (s. u.) wässrige Lösung der Selensäure unter gewöhnlichem Druck nur bis zu einem gewissen Grade concentriren; steigert man die Temperatur bis auf 265° , so resultirt eine Flüssigkeit mit 95 Proc. Selensäure, spec. Gew. 2.61°; erhitzt man die noch wasserhaltige Selensäure im Vacuum bis auf 180° , dann erstarrt sie beim Abkühlen zu einer farblosen harten Krystallmasse von Smp. 58° ; spec. Gew. 2.9508. Dargestellt wurde auch ein krystallisirtes Hydrat $\text{SeO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vom Smp. 25° . Selensäure mischt sich, wie die Schwefelsäure, mit Wasser unter Wärmeentwicklung. Oberhalb 280° zerfällt die Selensäure in SeO_2 , O und H_2O . Ihr Anhydrid kennt man nicht. In der verdünnten Säure lösen sich Eisen, Zink, Nickel etc. unter Wasserstoffentwicklung zu selensauren Salzen oder Selenaten; andere Metalle, wie Kupfer, selbst das Gold, werden unter Bildung von seleniger Säure oxydirt und dann zu Selenaten aufgelöst.

Beim Erwärmen mit Salzsäure geht die Selensäure unter Chlorentwicklung wieder in selenige Säure über, worauf bei der Darstellung Rücksicht zu nehmen ist; am besten fällt man zur Trennung von Salzsäure selensaures Kupfer durch Alkoholzusatz aus, und zersetzt dasselbe in wässriger Lösung vermittelt Schwefelwasserstoff.

Zum Nachweis und für die quantitative Bestimmung des Selens benutzt man die Reducirbarkeit der Selensäure durch vorsichtiges Erhitzen mit Salzsäure, sowie die Möglichkeit, aus der so erhaltenen selenigen Säure durch SO_2 oder Bisulfidlösung freies Selen quantitativ abzuscheiden. Das Selen wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und durch nochmalige Wägung aus der Gewichtszunahme bestimmt. — Ebenso verfährt man beim Tellur.

II. Tellur.

T = 125.3.

Wie das Selen, muss auch das Tellur als eines der selteneren Elemente bezeichnet werden; es findet sich theils gediegen, theils in Verbindung mit Gold und Silber im Schrifttellur $\text{Ag}_2\text{Te}_3 + \text{AuTe}_3$, oder als Tellurblei mit Silber und Blei, als Tetradymit mit Wismuth, besonders in Siebenbürgen und Ungarn; ähnliche Vorkommnisse hat man neuerdings auch in Colorado (Amerika) aufgefunden. Mit Sauerstoff bildet es das Tellurigsäureanhydrid (Tellurit) und tellursaure Salze. Das gediegene Tellur aus Siebenbürgen wurde 1782 von Müller von Reichenstein als eigenthümliche Substanz erkannt, was Klaproth 1798 bestätigte. Letzterer gab dem neuen Element den Namen Tellur (von tellus, die Erde); lange hielt man es wegen seines Metallglanzes für ein Metall, bis man erkannte, dass es sich in seinem Gesamtverhalten auf's Engste an die Elemente Schwefel und Selen anreihet. Um

das Tellur rein darzustellen, behandelt man Schrifttellur mit Königswasser, entfernt die Metalle in geeigneter Weise und fällt aus der filtrirten Lösung das Tellur durch Schwefeldioxyd oder Sulfitzusatz als graues krystallinisches Pulver, welches man zur Reinigung in einer Wasserstoffatmosphäre oder im luftleeren Raume destillirt.

Das Tellur krystallisirt beim Erstarren in silberglänzenden Rhomboedern; es ist sehr spröde und leicht pulverisirbar. Das spec. Gew. des pulvrigen Tellurs ist 5.93, dasjenige des rhomboëdrischen 6.39. Es schmilzt bei 455° und siedet gegen 1400°. Oberhalb 1400° entspricht die Dampfdichte dem Moleculargewicht Te_2 . An der Luft verbrennt es ohne Geruch mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxyd. In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit Purpurfarbe unter Bildung von Tellurschwefeltrioxyd $TeSO_3$. In Schwefelkohlenstoff ist das Tellur unlöslich.

Tellurwasserstoff, TeH_2 .

Tellur und Wasserstoff vereinigen sich direct zu einem leicht zersetzlichen Gase. Zu dessen Darstellung bereitet man sich Tellurzink und zerlegt es mit verdünnter Salzsäure. Der Tellurwasserstoff ist brennbar, riecht höchst unangenehm und ist in Wasser ziemlich löslich; durch den Sauerstoff der Luft wird aus dieser Lösung Tellur als braunes Pulver abgeschieden. Metallsalze werden durch TeH_2 als Telluride gefällt, die auch durch Zusammenschmelzen von Tellur mit Metallen entstehen.

Das Volumgewicht des Tellurwasserstoffs (und ebenso dasjenige des Selenwasserstoffs) ergibt sich daraus, dass, wenn man ein bestimmtes Volum des Gases mit Zinn erhitzt, ein demselben gleiches Volum reinen Wasserstoffs zurückbleibt.

Tellurdichlorid, $TeCl_2$.

Ein Tellurmonochlorid, Te_2Cl_2 , ist unbekannt. Das Dichlorid, $TeCl_2$, bildet sich neben dem Tetrachlorid beim Ueberleiten eines Chlorstroms über stark erwärmtes Tellur und wird durch Destillation von $TeCl_4$ mit Te rein dargestellt. Schwarze krystallinische Masse, Schmp. 175°, Siedepunkt 324°, wird durch Wasser zersetzt.

Tellurtetrachlorid, $TeCl_4$.

Aus Tellur und überschüssigem Chlor. Blendendweisse Krystallmasse. Schmp. 224°. Siedepunkt 380°. Hygroskopisch und durch Wasser zersetzlich. Die Dampfdichte entspricht bei 448° der Formel $TeCl_4$ (gefunden 9.0 und 9.2; berechnet 9.3). Das Tellurtetrachlorid übertrifft somit an Beständigkeit das Selentetrachlorid und noch weit mehr das Schwefeltetrachlorid.

Tellurdibromid, $TeBr_2$. Schwarze Nadeln, Schmp. ca. 280°; Sdp. 339°. Tellurtetrabromid, $TeBr_4$. Rothgelbe Krystallmasse. Schm. 380°. Sdp. 420°. Tellurdijodid, TeJ_2 , bildet schwarze, sublimirbare Kryställchen. Tellurtetraiodid, TeJ_4 , eisengrau und krystallinisch, aus telluriger Säure und wässrigem Jodwasserstoff, spaltet beim Kochen langsam Jod ab, indem Tellurdijodid entsteht.

Tellurmonoxyd, TeO .

Aus Tellurschwefeltrioxyd, $TeSO_3$, im Vacuum bei 180°. Lockere schwarze Masse. Zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Tellur und Tellurdioxyd.

Tellurdioxyd, TeO_2 .

Tellurdioxyd (Tellurigsäureanhydrid) ist das Verbrennungsproduct des Tellurs an der Luft, welches sich in kleinen weissen Oktaedern absetzt. Löst man Tellur in heisser starker Salpetersäure auf, so scheiden sich nach dem Erkalten in Wasser fast

unlösliche Krystalle von Tellurdioxyd ab. Dasselbe schmilzt in Rothglühhitze, verflüchtigt sich schwerer als Tellur selbst und verdichtet sich wieder zu einem Krystallmehl. Es fungirt nicht nur als Säureanhydrid, sondern verbindet sich auch mit Säuren zu unbeständigen, durch Wasser zersetzlichen Salzen.

Tellurige Säure, TeO_3H_2 .

Tellurige Säure entsteht bei Einwirkung von Wasser auf Tellurtetrachlorid; beim Eingiessen einer frischen Lösung von Tellur (in conc. Salpetersäure) in Wasser scheidet sich die tellurige Säure als voluminöser Niederschlag ab. In Wasser ist sie nur wenig mit saurer Reaction löslich; als zweibasische Säure bildet sie neutrale Salze oder Tellurite, ferner saure und übersaure Salze. In Wasser sind nur die Alkalisalze leicht löslich. Schon beim Erhitzen der wässrigen Lösung auf 40° spaltet sich die tellurige Säure in Wasser und Anhydrid TeO_3 .

Tellurtrioxyd, TeO_3 .

Tellurtrioxyd (Tellursäureanhydrid) bildet sich aus der Tellursäure bei 160° . Es ist eine orangegelbe Krystallmasse, in Wasser erst bei wochenlangem Digeriren zum Hydrat auflösbar. Bei hoher Temperatur zerfällt es in Tellurdioxyd und Sauerstoff.

Tellursäure, TeO_4H_2 .

Tellursaures Kali oder Kaliumtellurat entsteht, wenn man Tellur oder Tellurdioxyd mit Salpeter und Kaliumcarbonat schmilzt oder die alkalische Lösung eines Tellurits mit Chlor oxydirt. Man fällt das Barytsalz aus und zerlegt dasselbe durch Schwefelsäure. Die freie Tellursäure krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in farblosen monoclinen Prismen $\text{TeO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wahrscheinlich normale Tellursäure $\text{Te}(\text{OH})_6$, die von kaltem Wasser, obwohl zählich, reichlich aufgenommen wird. Beim Erwärmen über 100° entweicht Wasser, und es bleibt das Hydrat TeO_4H_2 vom specifischen Gewicht 3.44 zurück, welches sich in heissem Wasser leicht wieder auflöst.

Mit Schwefel bilden Selen und Tellur nur wenig untersuchte Verbindungen.

Allgemeines über die Elemente der Sauerstoffgruppe.

Schwefel, Selen und Tellur sind — wie Chlor, Brom und Jod — unter einander äusserst ähnlich; ihnen gegenüber nimmt, ungeachtet zahlreicher Analogieen, der Sauerstoff eine ähnliche Sonderstellung ein, wie das Fluor in Bezug auf die Halogene. Auch in der Sauerstoff-Schwefelgruppe sind sämtliche Elemente noch entschiedene Säure- und Salzbildner, obwohl äusserlich Selen und Tellur, wenigstens in ihren krystallisirten Modificationen, schon einen metallischen Charakter zeigen.

Element	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter gew. Druck	Färbung
Sauerstoff	16.00	1.124 (flüssig)	—	— 181.4	hellblau
Schwefel	32.06	2.07 (rhomb., bei 0°)	+ 114.5°	+ 449°	hellgelb
Selen	79.1	4.8 (kryst.)	+ 217°	+ 670°	roth bis metallisch
Tellur	125.3	6.39 (kryst.)	+ 455°	+ 1400°	schwarzmetallglänzend

Mit steigendem Atomgewicht nimmt das specifische Gewicht bedeutend zu, die Schmelz- und Siedetemperaturen steigen entsprechend.

Unter den Gliedern dieser Gruppe hat wiederum das erste, der Sauerstoff, das grösste Vereinigungsbestreben zu Wasserstoff und metallischen Elementen; am indifferentesten erweist sich das Tellur. Während das Wasser, OH_2 , zu den beständigsten chemischen Verbindungen gehört, bildet das Tellur eine sehr zersetzliche Wasserstoffverbindung TeH_2 ; in der Mitte stehen SH_2 und SeH_2 , werden jedoch auch wie TeH_2 , durch Sauerstoff leicht unter Wasserbildung zerlegt. Gegen Wasserstoff sind diese Elemente constant 2-werthig, auch in O_2H_2 und S_2H_2 .

Gegen Halogene sind sie dagegen 2- und 4-werthig, seltener 6-werthig. Da auch in dieser Gruppe der elektronegative Charakter mit steigendem Atomgewicht mehr und mehr zurücktritt, nimmt gleichzeitig die Verwandtschaft zu den Halogenen zu; man hat als die an Chlor reichste Sauerstoffverbindung das explosive Unterchlorigsäureanhydrid, OCl_2 ; der Schwefel vereinigt sich dagegen mit dem Chlor ausser zu S_2Cl_2 und SCl_2 noch zu SCl_4 , das allerdings schon bei $+6^\circ$ wieder in SCl_2 und Cl_2 zerfallen ist; Selen und Tellur bilden dagegen beständigere, bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtige Tetrachloride SeCl_4 und TeCl_4 ; der Schwefel vermag auch ein, freilich äusserst zersetzliches Hexajodid, SJ_6 , zu liefern.

Ihrer Stellung im natürlichen System und vielen anderen Gründen entsprechend sind die höheren Glieder der Gruppe gegen den Sauerstoff 4- und 6-werthig; die Formeln und das Verhalten der Oxyde und Oxydsäuren des Schwefels, Selen und Tellurs sind mit dieser Annahme am leichtesten in Einklang zu bringen. Gegen die Hydroxylgruppe hat man gleichfalls Sechswerthigkeit [$\text{S}(\text{OH})_6$, höchstes Hydrat der Schwefelsäure; $\text{Te}(\text{OH})_6$, krystallisiertes Hydrat der Tellursäure].

Gleichartige Atome dieser Gruppen ziehen einander stärker an, wie das bei den Halogenen der Fall ist; für den Sauerstoff hat man ausser O_2 noch das Ozon O_3 ; der Schwefel hat erst bei sehr hohen Temperaturen die Moleculargrösse S_2 , in gelöstem Zustande dagegen S_8 , und besteht im Dampfzustande in der Nähe seines Siedepunktes wahrscheinlich aus einem Gemisch verschieden grosser Moleküle.

Von den drei so ähnlichen Elementen Schwefel, Selen und Tellur findet sich das erste in der Natur in freiem und gebundenem Zustande weitaus am reichlichsten; das Selen ist ein häufiger Begleiter des Schwefels, obwohl nur in kleinen Mengen; das Tellur trifft man dagegen nur äusserst selten.

Krystallformen fester Körper.

Wenn geschmolzene oder dampfförmige Körper erstarren, oder wenn Substanzen aus einer Lösung bei deren Erkalten, resp. Verdunsten sich ausscheiden, dann erscheint ihre Form bisweilen ohne jede Gesetzmässigkeit als eine amorphe (gestaltlose); weitaus in den meisten Fällen sind die festen Körper jedoch krystallinisch und nach be-

stimmten Gesetzen von ebenen Flächen begrenzt. Während amorphe Körper in allen Richtungen Gleichheit in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften, wie Elasticität, Cohäsion und Widerstand gegen Lösungsmittel besitzen, steht das gesammte Verhalten von Krystallen im engsten Zusammenhang mit ihrer äusseren Form, und der gleiche Unterschied zeigt sich auch für die beiden Körperclassen in Bezug auf die optischen, thermischen und magnetischen Eigenschaften.

In jeden Krystall lässt sich ein rechtwinkliges oder schiefwinkliges Axensystem in symmetrischer Weise so hineinlegen, dass man mit Hilfe desselben (wie mit einem Coordinatensystem) die Lage im Raume für die einzelnen Krystallflächen genau bestimmen kann. Dazu braucht man nur anzugeben, in welcher Entfernung von ihrem gemeinsamen Durchschnittspunkte die Axen von der betreffenden Fläche geschnitten werden; diese Entfernungen sind die „Parameter“ der Fläche. Enthält ein Krystall nur gleichartige Flächen, die alle eine vollkommen ähnliche Lage haben, so nennt man ihn eine einfache Form; besteht er dagegen aus ungleichartigen Flächen, die sich in verschiedenartigen Lagen befinden und daher auch die einzelnen Axen nicht alle in derselben Entfernung vom Durchschnittspunkte treffen, so hat man eine zusammengesetzte Form oder Combination vor sich. Gewöhnlich herrscht bei einer solchen Combination eine der Flächen vor und bestimmt das Aussehen, den „Habitus“ des Krystalles, der oktaedrisch, tafelförmig, prismatisch u. s. w. sein kann.

Untersucht oder beschreibt man die Combination ungleichartiger Flächen zu einem Krystalle näher, dann pflegt man eine dieser Flächen als Grundform zu wählen; die Parameter dieser Grundform nennt man die Axenlängen des Krystalls, und setzt von denselben wenigstens eine als Einheit = 1. Mit den so gewählten Axenlängen lassen sich nun die „Parameter“ einer zweiten Krystallfläche vergleichen. Die aus dem Vergleich sich ergebenden Verhältnisszahlen nennt man die Indices dieser zweiten Krystallfläche. Dabei zeigt die Erfahrung (sog. Grundgesetz der Krystallographie), dass an einem Krystalle nur solche Flächen auftreten, deren Indices sich unter einander wie rationale, meistens sehr einfache Zahlen verhalten, von welcher Fläche des Krystalls zur Bestimmung der Axenlängen man auch ausgehe. Von Bedeutung ist auch, dass dieses „Gesetz der Rationalität der Indices“ nicht von der Temperatur des Krystalls abhängt. Man kann also, wenn die Axenlängen eines Krystalls festgestellt sind, die Lage aller seiner Flächen sehr einfach durch die Verhältnisse angeben, in welchen die Parameter der einzelnen Flächen sich zu den Axenlängen befinden.

Die zahlreichen Krystalle, wie man sie theils in der Natur antrifft, theils auf künstlichem Wege darstellen kann, zeigen in ihrer äusseren Form schon auf den ersten Blick einen grösseren oder geringeren Grad der Symmetrie. Die Gesammtheit aller der Krystallformen, die einen gleichen Grad der Symmetrie besitzen, nennt man ein Krystallsystem. Theoretisch möglich und auch thatsächlich vorhanden sind sechs solche Krystallsysteme. Sind für die verschiedenartigen Substanzen, die einem solchen System angehören, die Axen der Grundform ungleich, so stehen

dieselben zu einander in keinerlei rationalem Verhältniss; obwohl sich bei jedem einzelnen chemischen Individuum alle Flächen in einfachster Weise auf die Grundform des betreffenden Krystalls zurückführen lassen. Die sechs Krystallsysteme sind:

1. Das reguläre oder tesserale System.

Fig. 64.

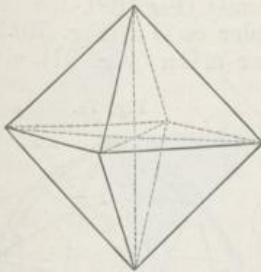


Fig. 65.

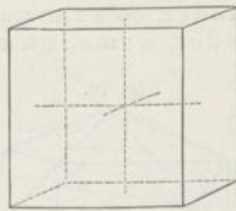
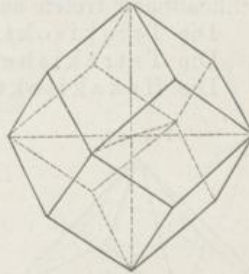


Fig. 66.



Die Formen desselben lassen sich sämmtlich auf 3 zu einander rechtwinklige gleichlange Axen beziehen.

Die Grundform dieses Systems ist das Oktaeder (Achtflächner), dessen Flächen die drei Axen in gleicher Entfernung vom Mittelpunkte schneiden. Die symbolische Schreibweise des regulären Oktaeders ist daher $(1a : 1a : 1a =) a : a : a$, oder abgekürzt O. (Fig. 64.)

Das Hexaeder oder der Würfel ist eine von sechs gleichen Quadraten umschlossene Form, deren Flächen nur eine Axe schneiden, aber mit den beiden andern parallel sind. Man schreibt den Würfel $\infty a : a : \infty a$, oder abgekürzt $\infty O \infty$ (Fig. 65).

Das Dodekaeder oder der Zwölfflächner wird von zwölf rhombischen Flächen begrenzt, welche zwei Axen gleich weit vom Mittelpunkt schneiden, und mit der dritten parallel sind: $a : a : \infty a$ oder abgekürzt $O \infty$ (Fig. 66).

Fig. 67.

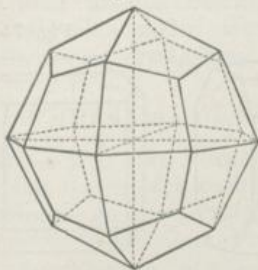
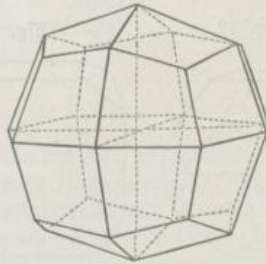


Fig. 68.



Während diese drei regulären Formen nur in einer bestimmten Art auftreten können, gibt es noch vier andere, deren Indices wechselnde Werthe annehmen und die daher in verschiedenen Modificationen möglich sind.

Die Flächen des Ikositetraeders schneiden zwei Axen in gleicher, die dritte in anderer Entfernung; die durch die Formel $ma : a : ma$, oder abgekürzt $mO m$, ausgedrückten Flächen können mit dem Wechseln des Werthes von m verschiedene Lage erhalten, so dass es also eine grössere Anzahl von Ikositetraedern gibt. Die Figuren zeigen die beiden Formen $2a : a : 2a$ (Fig. 67) und $3a : a : 3a$ (Fig. 68).

Mit wechselnden Werthen der Indices und daher in verschiedenen Modificationen treten auch die folgenden drei Formen auf:

Die Triakisoktaeder, $a : a : ma$ oder mO (Fig. 69).

Die Tetrakishexaeder, $\infty a : a : na$ oder $\infty O n$ (Fig. 70).

Die Hexakisoktaeder, $a : ma : na$ oder $mO n$ (Fig. 71).

Fig. 69.

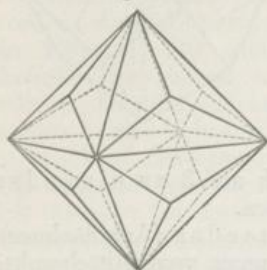


Fig. 70.

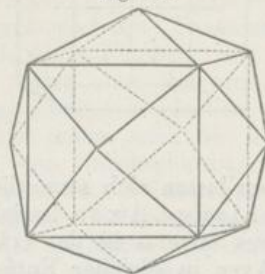
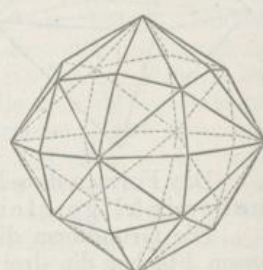


Fig. 71.



Die Hexakisoktaeder bilden den allgemeinsten Fall einer regulären Form und von ihnen gelangt man zu den anderen sechs Formen, indem man in $mO n$ die Beträge der Coëfficienten m und n von 1 bis ∞ variiren lässt.

Häufig treten zwei oder mehrere dieser Formen an ein und demselben Krystall combinirt auf, z. B. Oktaeder und Würfel. Herrscht das erstere vor, so stumpft der Würfel seine Ecken ab (Fig. 72), während umgekehrt beim Vorwalten des Würfels, dessen Ecken durch das Oktaeder abgestumpft werden (Fig. 73). Zu den einfacheren Combinationen gehört auch diejenige des Würfels mit dem Dodekaeder (Fig. 74).

Fig. 72.

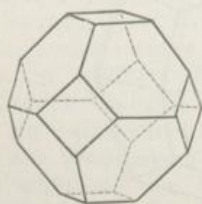


Fig. 73.

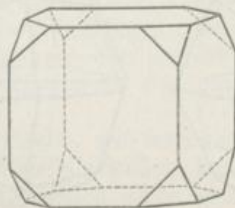
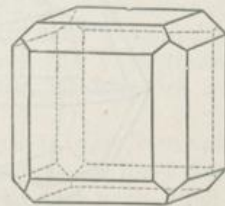


Fig. 74.



Lässt man in einer oder der anderen von den obigen Formen des regulären Systems (welche alle in den 8 Oktanten des Axensystems möglichen Flächen besitzen und daher als „holoëdrische“ bezeichnet werden) die eine, symmetrisch ausgewählte Hälfte der Flächen über die

Kanten hinaus so stark wachsen, dass die zweite Hälfte vollständig verschwindet, dann erhält man die hemiëdrischen Formen. Auf diese Weise bekommt man aus dem Oktaeder das Tetraëder (Fig. 75 gibt Fig. 76), und zwar in zwei verschiedenen Stellungen, je nachdem man die schraffirten oder die nichtschraffirten Flächen des Oktaeders durch Wachsenlassen der anderen Hälfte zum Verschwinden bringt (Rechts-

Fig. 75.

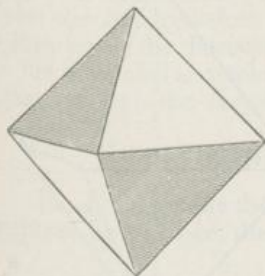


Fig. 76.

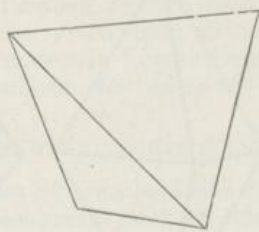


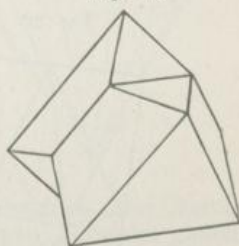
Fig. 77.



tetraeder und Linkstetraeder). Eine andere in der Natur häufig auftretende hemiedrische Form ist das Pentagondodekaëder (Fig. 77) (oder Pyritoeder, im Hinblick auf die Krystallform des Eisenkieses), welches als Hälftflächner sich vom Tetrakishexaeder ableitet. Auch tertoëdrische Formen (Viertelflächner) sind bekannt.

In allen Krystallsystemen begegnet man sehr oft der Zwillingsbildung, d. h. der Erscheinung, dass mehrere Krystallindividuen zwar nicht parallel, aber doch nach sehr einfachen Symmetriegesetzen mit einander verwachsen sind; ein deutliches Beispiel hiefür ist z. B. der Spinnell (Fig. 78).

Fig. 78.



Es ist wohl kaum notwendig zu bemerken, dass die natürlichen, wie auch die auf künstlichem Wege erhaltenen Krystalle durch Verwachsungen und andere Störungen in ihrer Ausbildung bisweilen mehr oder weniger gehemmt oder verzerrt erscheinen.

2. Das quadratische oder tetragonale System.

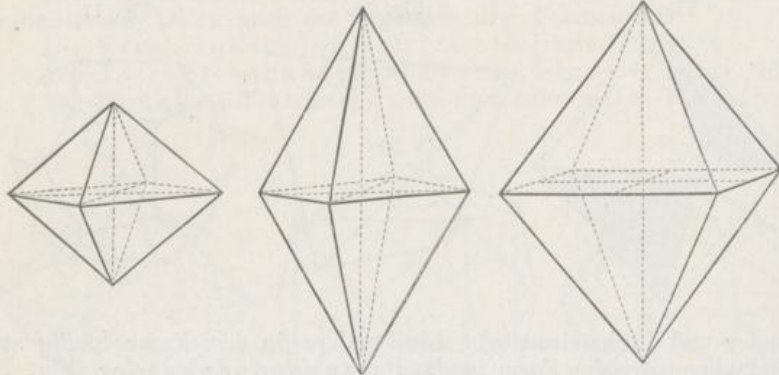
Dasselbe besitzt eine kürzere oder längere Hauptaxe, die senkrecht auf zwei gleich langen sich rechtwinklig schneidenden Nebenaxen steht. Die Durchschnitte seiner Krystalle, senkrecht zur Hauptaxe, sind Quadrate oder davon abgeleitete Polygone. Die Hauptaxe beherrscht die Symmetrie aller Formen dieses Systems und bestimmt ihre verticale Stellung. In dem quadratischen, wie in den nachfolgenden Systemen zerfallen die einfachen Formen in geschlossene, deren Flächen bei hinreichender Ausdehnung den Raum vollständig umgrenzen, und in offene, bei denen das nicht der Fall ist.

Als Grundform des Systems wählt man diejenige, auf welche sich die übrigen in einfacher Weise beziehen lassen: es ist das die quadratische oder tetragonale Pyramide (ein dem regulären Oktaeder ähnlicher Achtfächner) $a : a : c$, oder abgekürzt P. Ist die Hauptaxe c kleiner als die Nebenaxen a , so erhält man eine stumpfe Pyramide

Fig. 79.

Fig. 80.

Fig. 81.



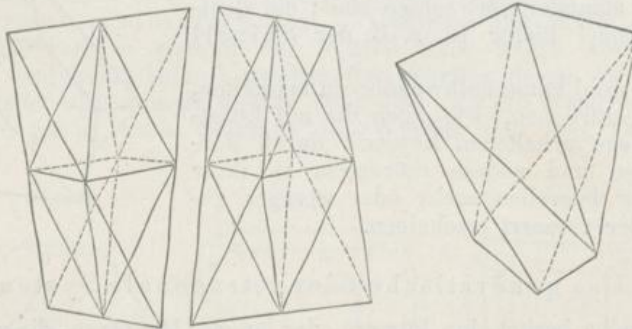
(Fig. 79), ist aber c grösser, dann entsteht eine spitze Pyramide (Fig. 80). An die Pyramiden $a : a : c$ reihen sich in jedem einzelnen Falle noch Nebenpyramiden $a : a : m c$ oder $m P$ an.

Neben diesen „Pyramiden erster Ordnung“ oder „Protopyramiden“, bei denen die Nebenaxen die Ecken der Basis (s. u.) treffen,

Fig. 82.

Fig. 83.

Fig. 84.



hat man noch die „Pyramiden zweiter Ordnung“ oder „Deutero-
pyramiden“, $a : \infty a : c$ oder $P \infty$, bei welchen die Nebenaxen
durch die Mittelpunkte der Basisseiten gehen (Fig. 81). Endlich gibt
es auch „Tritopyramiden“, in denen die Nebenaxen irgend einen
andern Punkt der Basisseiten durchschneiden. Wird das Verhältniss
der Parameter $a : m a : n c$, oder $m P n$, so erhält man die ditetrago-
nalen Pyramiden, die von 16 ungleichseitigen Dreiecken um-
schlossen sind.

Den hemiädrischen Formen des regulären Systems entsprechen die tetragonalen Sphenoide (aus den Pyramiden) (Fig. 82 und 83) und Skalenoëder (aus den ditetragonalen Pyramiden) (Fig. 84).

Denkt man sich die Hauptaxe der Pyramiden bis zum Verschwinden verkürzt, so erhält man eine einfache Basisfläche oP . Denkt man sich umgekehrt die Hauptaxe der Protopyramiden bis in's Unendliche verlängert, $a : a : \infty c$ oder ∞P , dann bekommt man ein quadratisches Prisma erster Ordnung; aus den Deuteropyramiden resultiren in gleicher Weise die quadratischen Prismen zweiter Ordnung, $a : \infty a : \infty c$ oder $\infty P \infty$; wie die Basisfläche treten diese Prismen als „offene Formen“ nie für sich allein, sondern stets in Combination mit einer geschlossenen Form auf (vgl. die Krystallform des Zinnsteins).

3. Das hexagonale System.

In alle Krystalle dieses Systems lässt sich eine längere oder kürzere Hauptaxe hineinlegen, die senkrecht steht auf drei unter einander gleichen

Fig. 85.

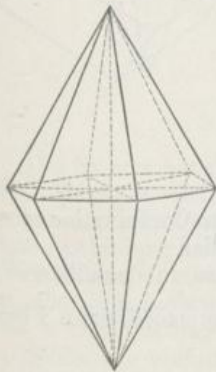


Fig. 86.

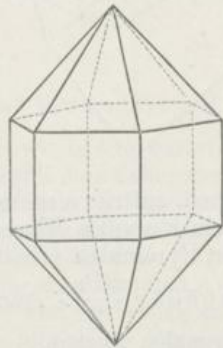
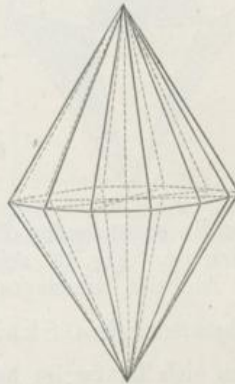


Fig. 87.



Nebenaxen, welche sich unter Winkeln von 60° schneiden. Die Durchschnitte dieser Krystalle senkrecht zur Hauptaxe bilden entweder gleichwinklige Sechsecke, oder in einfacher Weise von diesen ableitbare Polygone.

Wie im quadratischen System hat man auch im hexagonalen ebenso viele, scharf von einander durch die Irrationalität ihrer Axenverhältnisse unterschiedene Krystallreihen als es hexagonal krystallisirende Substanzen gibt. Alle diese Krystallreihen besitzen eine, von den übrigen hervortretende Ausbildungsrichtung; und diese ist es, welche man zur Hauptaxe wählt.

Die typisch auffälligste Form dieses Systems ist die hexagonale Pyramide $a : a : \infty a : c$, oder abgekürzt P (Fig. 85). Von dieser leiten sich durch Veränderung in der Länge der Hauptaxe noch andere Pyramiden $a : a : \infty a : mc$, oder mP , ab; desgleichen das hexagonale Prisma $a : a : \infty a : \infty c$, oder ∞P (Fig. 86. Combination mit Pyramide). Wird $c = 0$, so hat man die Basis oP . Wie im quadratischen System

gibt es ausser diesen Pyramiden etc. „erster Ordnung“ noch solche „zweiter“, z. B. die Pyramide $a : 2a : 2a : c = P2$. Ferner kennt man dihexagonale Pyramiden mPn (Fig 87).

Die geschlossenen holoëdrischen Formen des hexagonalen Systems kommen selbständig nur selten vor, meistens in Combinationen, wie beim Quarz. — Sehr häufig erscheinen die hemiëdrischen Formen des Systems; aus der hexagonalen Pyramide wird, wenn die Hälfte von deren Flächen verschwindet, das Rhomboëder $\frac{mP}{2}$ oder R (Fig. 88 und 89), welches wie das Tetraëder in zwei sich (mitunter an demselben

Fig. 88.

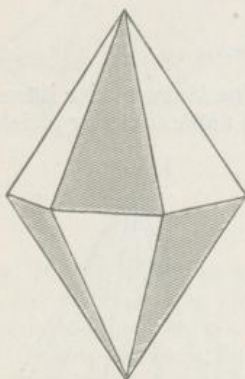


Fig. 89.

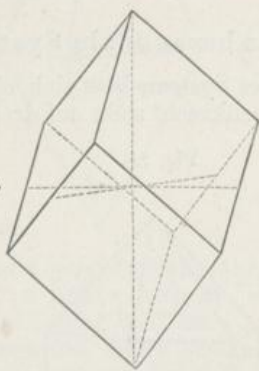
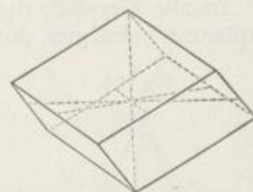


Fig. 90.



Krystall) ergänzenden Formen auftritt und oft in Combinationen vorhanden ist. Fig. 90 zeigt ein stumpfes Rhomboëder.

Aus den dihexagonalen Pyramiden erhält man in derselben Weise die (hemiëdrischen) Skalenoëder $\frac{mPn}{2}$. Auch tetartoëdrische Flächen finden sich häufig im hexagonalen System.

4. Das rhombische System.

Die Flächen der rhombisch krystallisirenden Substanzen lassen sich auf drei zu einander rechtwinklige Axen von verschiedener Länge beziehen. Die Durchschnitte senkrecht zu den Axen haben die Form von Rhomben. Keine der drei Axen ist vor den beiden andern so hervorragend, dass sie sich von selbst als Hauptaxe darbietet. Für die Orientirung eines Krystalls nimmt man daher eine beliebige Axe als Verticalaxe c , und bezeichnet dann die kürzere der beiden Nebenaxen als Brachydiagonale a , die längere als Makrodiagonale b . Einfachste Form des Systems ist die rhombische Pyramide $a : b : c$, oder P (Fig. 91). In den abgekürzten Formeln der verschiedenen Flächen gibt man die Aenderung des Axenverhältnisses für die Axe c vor P an, für a und b hinter P ; ändert sich die Brachydiagonale a , so schreibt man \bar{p} ; ändert sich b , schreibt man \bar{p} .

Man erhält 3 Arten von Prismen dadurch, dass die eine oder andere der 3 Axen unendlich lang wird; das eigentliche rhombische Prisma $a : b : \infty c$, oder ∞P , erstreckt sich parallel der verticalen Axe c , während von den beiden Domen das Brachydoma $\bar{P} \infty$ der kurzen Axe a , und das Makrodoma $\bar{P} \infty$ der langen Axe b parallel läuft. Fig. 92 ist eine Combination des Prismas mit der Pyramide; Fig. 93 zeigt eine Form dieses Systems, welche keine geschlossene Fläche enthält.

Fig. 91.

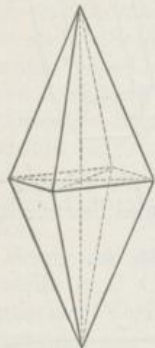


Fig. 92.

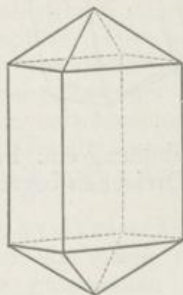
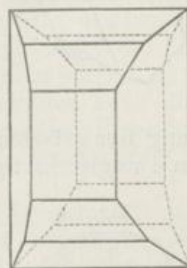


Fig. 93.



5. Das monocline System.

Das System hat ebensowenig eine natürliche Hauptaxe wie das rhombische. Zu einer solchen wählt man daher gewöhnlich diejenige der beiden zu einander schief geneigten Axen, in deren Richtung der Krystall die grösste Ausbildung hat; man bezeichnet dieselbe als Verticalaxe c , und unterscheidet die ungleichen, aber sich rechtwinklig schneidenden Axen a und b als Klinodiagonale und Orthodiagonale.

Schon die einfachste monocline Pyramide $a : b : c$ oder P wird von Dreiecken umschlossen, die nicht völlig gleichartig sind: sie besteht aus zwei Hemipyramiden, die man als $+P$ und $-P$ unterscheidet (Fig. 94). Dieser Pyramide entspricht das monocline Prisma ∞P . Domen kommen ebenso vor, wie im rhombischen System. Die Basisfläche ist OP . Im monoclinen System krystallisirt eine Anzahl der wichtigsten Mineralien.

Fig. 94.

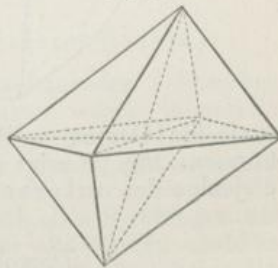


Fig. 95 zeigt einen Feldspathzwilling; Fig. 96 zeigt die Krystallform der Hornblende und Fig. 97 diejenige des Augits.

6. Das tricline System.

In diesem System erreicht die Asymmetrie der Krystalle ihren höchsten Grad, indem dieselben 3 ungleich lange, sich unter schiefen Winkeln schneidende Axen haben. Für jede einzelne Substanz ist in dessen auch hier das Verhältniss der 3 Axen, und der Betrag der Win-

kel, unter denen sich dieselben schneiden, völlig constant. Man stellt auch hier in Ermangelung einer natürlichen Hauptaxe die Krystalle in

Fig. 95.



Fig. 96.

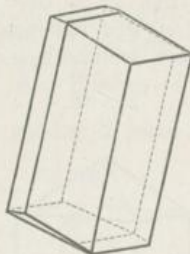


Fig. 97.



der Richtung der grössten Ausbildung ein. Schon die triline Pyramide P wird von 4 ungleichartigen Dreiecken begrenzt und das triline Prisma,

Fig. 98.

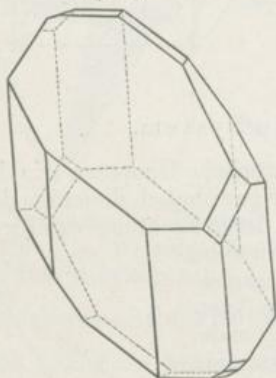
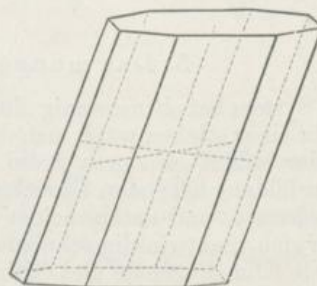


Fig. 99.



sowie die Domen ∞ P zerfallen in zwei von einander unabhängige Formen. Fig. 98 zeigt die Krystallform des Kupfervitriols, Fig. 99 diejenige des unterschwefligsauren Kalks.

Isomorphismus und Dimorphismus.

Unter Isomorphismus (gleicher Gestaltung) versteht man die Fähigkeit verschiedenartiger Substanzen, in übereinstimmenden Krystallformen aufzutreten; es ist das meistens der Fall bei solchen Substanzen, deren chemische Constitution eine ähnliche ist. Isomorph sind beispielsweise phosphorsaures Natron und arsensaures Natron; isomorph sind die schwefelsauren Salze des Zinkoxyds, der Magnesia, des Nickeloxyduls, der selensauren Magnesia; isomorph sind kohlen-saurer Kalk, Manganoxydul, Eisenoxydul, Magnesia, Zinkoxyd u. s. w. Isomorph sind aber auch viele Salze des Kaliums mit solchen des Ammoniums,

bei abweichender chemischer Constitution, indem das K-atom der ersteren Salze in den letzteren durch die zusammengesetzte (NH_4) -gruppe ohne Aenderung der Krystallgestalt vertreten wird. Ueber die Bedeutung des Isomorphismus für die Atomgewichtsbestimmung s. S. 91.

Als Dimorphismus (Zweigestaltigkeit) bezeichnet man das Vermögen mancher, einfacher oder zusammengesetzter Substanzen je nach Umständen in zwei völlig verschiedenen Krystallformen zu erscheinen, das zuerst (von Mitscherlich, der auch den Isomorphismus [1819] entdeckte) im Jahre 1821 beobachtete Beispiel ist der Schwefel, den man bald in rhombischen, bald in monoclinalen Krystallen erhält; dimorph ist auch der krystallisirte Kohlenstoff in seinen beiden Formen als „Diamant“ und „Graphit“. Der hexagonale Kalkspath und der rhombische Arragonit sind verschiedene Krystallformen des kohlsauren Kalks. Dieselbe Erscheinung bietet der Trimorphismus; trimorphe Körper treten in drei ganz verschiedenen Gestalten auf. Bisweilen gehören solche abweichende Gestalten zwar demselben Systeme an, unterscheiden sich dann aber von einander durch die Irrationalität ihrer Axenverhältnisse.

In Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften muss man die Krystalle in 3 Classen eintheilen, deren allgemeine Bezeichnung ihrem optischen Verhalten entnommen wird, weil eben dieses für die Krystallographie als das wichtigste erscheint.

Die Mehrzahl der Krystalle zeigt die Brechung (Refraction) des Lichts auf die Weise, dass der einfallende Lichtstrahl zugleich einer Theilung in zwei Strahlen unterliegt, von welchen nur der eine den Gesetzen der gewöhnlichen Brechung gehorcht. In jedem solchen Krystalle mit doppelter Strahlenbrechung gibt es entweder eine (optisch einaxige) oder zwei (optisch zweiaxige) Richtungen, nach welchen der einfallende Strahl ungetheilt bleibt.

1. Einfachbrechende Krystalle (reguläres System).

Die Elasticität zeigt ein Maximum in 3 aufeinander senkrechten Richtungen, und Minima in denjenigen Richtungen, welche je zwei der ersteren halbiren; ebenso verhält sich die Cohäsion und die Löslichkeit, so dass also in jenen 3 Richtungen die Cohäsion gleich gross ist und die sog. Aetzfiguren gleich beschaffen sind.

Die optische Elasticität ist gleich gross nach allen Richtungen, also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts für alle Farben unabhängig von der Richtung im Krystall. Ferner beobachtet man in allen Richtungen Gleichheit für Absorption des Lichts, Fortpflanzung der Wärme, Ausdehnung durch dieselbe, Magnetismus.

2. Optisch einaxige Krystalle (quadratisches und hexagonales System).

Dieselben besitzen eine besonders ausgezeichnete Richtung, eine physikalische Hauptaxe. Die Elasticität erreicht ein Maximum oder Minimum in dieser Hauptaxe; in der zur Hauptaxe normalen Ebene

liegen mehrere, unter einander gleiche Maxima und Minima der Elasticität abhängig von den Richtungen, welche durch die äusseren Symmetrieverhältnisse solcher Krystalle ausgezeichnet sind. Ganz entsprechendes gilt für die Cohäsion in solchen Krystallen.

Die optische Elasticität zeigt ihr Maximum (oder Minimum) in der Richtung der Hauptaxe und ist am kleinsten (ev. am grössten) in den zu jener senkrechten Richtungen; das Verhältniss der beiden Werthe der Elasticität parallel und senkrecht zur Axe ist für die verschiedenen Farben ein verschiedenes. Ganz entsprechende Unterschiede weisen solche Krystalle in der Richtung der Hauptaxe und den dazu senkrechten Richtungen auf für die Absorption des Lichts, die Wärmeleitfähigkeit, Ausdehnung durch die Wärme, den Magnetismus.

3. Optisch zweiachsigige Krystalle (rhombisches, monoclines und triclines System).

Diese Krystalle haben nach drei auf einander normalen Richtungen ungleiche Maxima oder Minima der Elasticität, deren Abhängigkeit von der Richtung in den Krystallen eine complicirte ist; nach den verschiedenen durch die Symmetrie der Krystallformen ausgezeichneten Richtungen ist Cohäsion gleichfalls stets verschieden.

Die optische Elasticität wird für jede Farbe durch ein dreiaxiges Ellipsoid bestimmt; verschiedene andere physikalische Eigenschaften haben in solchen Krystallen mitunter eine von einander abhängige, mitunter jedoch eine ganz unabhängige Lage.

Gruppe V b. Stickstoffgruppe.

Der Stickstoff, das Anfangsglied dieser Gruppe, ist bereits Seite 44 behandelt worden.

12. Phosphor.

$$P = 31.03.$$

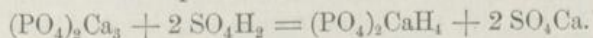
Wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff findet sich der Phosphor (von seinem Leuchten bei der langsamen Oxydation *φωσφόρος* Lichtgeber genannt) in der Natur fast nur in Form von phosphorsauren Salzen oder Phosphaten, am häufigsten als phosphorsaurer Kalk oder Calciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$ (Phosphorit, Sombrierit, Estramadurit), dessen grösste, meist felsige Lager sich in Südcarolina und namentlich in Florida (ca. 133 Millionen Tonnen, entdeckt 1889) befinden. Von den zahlreichen mineralischen Phosphaten seien noch genannt: Apatit $3(PO_4)_2Ca_3 + Ca(Cl,Fl)_2$, Wavellit $2(PO_4)_2Al_2 + Al_6O_6H_6 + 9H_2O$, Vivianit, $(PO_4)_2Fe''_3 + 8H_2O$, und Grünbleierz oder Pyromorphit, $3(PO_4)_2Pb_3 + PbCl_2$. Die in einigen Eisenerzen enthaltenen basischen Phosphate werden nach Verhüttung der ersteren aus den Schlacken gewonnen. Durch die Zerstörung dieser Mineralien und die Verwitterung zahlreicher phosphathaltiger

Felsen wandern die phosphorsauren Salze in den Erdboden und nehmen dort an dem Gedeihen der Pflanzen einen wesentlichen Antheil. In Samen und Körnern oft als wichtiger Bestandtheil vorhanden, gelangt der Phosphor in den thierischen Körper, wo er sich vorzugsweise in den Knochen ablagert, deren anorganische Substanz zu etwa 80 Proc. aus Calciumphosphat (neben Calciumcarbonat) besteht; ausserdem findet sich der Phosphor in der Hirn- und Nervensubstanz, im Fleisch, den Eiern u. s. w. In Folge des Stoffwechsels enthalten die thierischen Absonderungen stets Phosphate; der Harn das Ammoniumnatriumphosphat $\text{PO}_4\text{Na}(\text{NH}_4)\text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$.

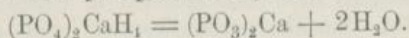
Aus dem letzteren isolirte den gewöhnlichen farblosen Phosphor zum ersten Male Brand in Hamburg 1669, indem er den Abdampfrückstand des Harns mit Sand gemischt bei sehr hoher Temperatur destillirte. Die umständliche und mit geringer Ausbeute verbundene Darstellungsmethode, sowie seine merkwürdigen Eigenschaften machten den Phosphor zu einem höchst werthvollen Präparat, bis 1769 Gahn das Calciumphosphat in den Knochen auffand, worauf schon 1771 Scheele seine Darstellung aus denselben lehrte. Im folgenden Jahre bereits zeigte Lavoisier, dass der Phosphor bei seiner Verbrennung einen Theil der Luft aufnehme und hierbei unter Gewichtszunahme in Phosphorsäureanhydrid übergehe: nicht lange hernach wurde die Phosphorsäure so formulirt, wie es noch jetzt geschieht. Den rothen Phosphor entdeckte Schrötter 1845.

Gewöhnlicher, farbloser oktaëdrischer Phosphor.

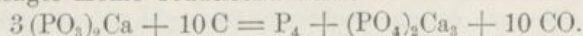
Zur Gewinnung des Phosphors dient fast ausschliesslich der phosphorsaure Kalk der Knochen. Dieselben werden entweder in besonderen Oefen zur Beseitigung der organischen Leimsubstanz gebrannt, oder man extrahirt die letztere in geschlossenen Gefässen mit überhitztem Wasser; man kann auch das Calciumphosphat mit Salzsäure ausziehen und aus der Lösung durch Kalkmilch wieder fällen. Da das auf ein oder die andere Weise vorbereitete Calciumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ seinen Phosphorgehalt beim Glühen mit Kohlen nicht sofort abgibt, muss es zuerst in Calciummetaphosphat $(\text{PO}_3)_2\text{Ca}$ umgewandelt werden, welches diese Eigenschaft besitzt. Zu dem Zwecke behandelt man es in ausgetheerten oder mit Blei gefütterten Bottichen mit soviel arsenfreier Schwefelsäure, dass lösliches saures Phosphat entsteht:



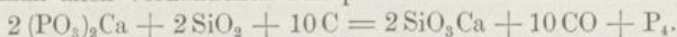
Von dem ausgeschiedenen kaum löslichen Calciumsulfat (Gyps) wird die Lösung abgehoben, bis zum spec. Gew. 1.45 eingengt, mit Holzkohlenpulver vermischt und in gusseisernen Kesseln getrocknet. Der Rückstand wird hierauf in Retorten aus feuerfestem Thon in Galeerenöfen (Fig. 100), ähnlich den bei Fabrication der rauchenden Schwefelsäure benutzten, zuerst mässig erwärmt, so dass das saure Calciumphosphat in Metaphosphat übergeht:



Alsdann steigert man die Hitze bis zu heller Rothglut, so dass die beigemengte Kohle reducirend wirkt:



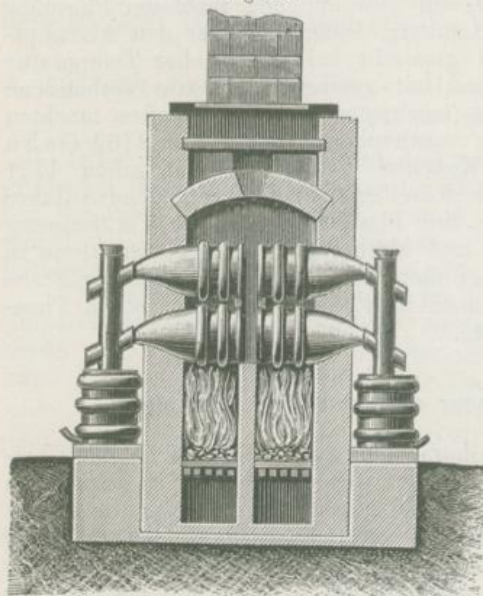
Fügt man der Mischung Quarzsand (also Kieselsäure) zu, so gewinnt man allen vorhandenen Phosphor:



Die Phosphordämpfe werden in geeigneten Vorlagen unter Wasser aufgefangen, während das Kohlenoxyd entweicht. Man reinigt den

rohen Phosphor durch Destillation aus gusseisernen Retorten, oder durch Behandlung mit Chromsäuremischung, oder Filtration durch gepulverte Knochenkohle und giesst ihn schliesslich, nachdem man ihn unter warmem Wasser geschmolzen hat, in Stangenform. Mit Hilfe eines Aspirators saugt man ihn hierzu in Glasröhren, die man in kaltes Wasser eintaucht, worauf man den zur Stange erstarrten Phosphor mit einem Eisendraht aus der Glasröhre in Wasser stösst und hierunter oder unter nicht einfrierenden Glycerinlösungen oder schwachem Weingeist aufbewahrt. Die grössten Phosphormengen werden in Lyon, sowie bei Birmingham fabricirt.

Fig. 100.



Aus Metaphosphorsäure und Metaphosphaten kann man Phosphor auch durch Erhitzen mit Aluminium auf Rothglut darstellen.

Der gewöhnliche **Phosphor** ist nach der Destillation nahezu farblos, durchsichtig und von wachsartiger Consistenz. In der Kälte wird er hart und spröde, so dass er sich zersprengen lässt. Sein spec. Gew. ist 1.83 bei 10°, sein Schmelzpunkt liegt bei 44.4° und sein Siedepunkt bei 278.3° unter 762 mm. Bewahrt man ihn im Dunkeln in einer luftleeren Röhre auf, so sublimirt er nach einiger Zeit an die Wandung in diamantglänzenden Krystallen des regulären Systems, Tetrakishexaedern, Dodekaedern u. s. w.; in solchen erhält man ihn auch bei der Krystallisation aus seinem besten Lösungsmittel, dem Schwefelkohlenstoff. In Alkohol und Aether ist er nur wenig löslich, in Wasser so gut wie gar nicht. Seine Dampfdichte (Dumas), ist noch bei 1000° = 4.4, so dass das Molecül in Gasform aus 4 Atomen besteht: P₄. Da der Phosphor sich äusserst leicht entzündet, um mit

überschüssigem Sauerstoff zu Phosphorsäure-, mit weniger zu Phosphorigsäureanhydrid zu verbrennen, muss man ihn stets unter Wasser zerschneiden, schmelzen, wiegen u. s. f. Das Abtrocknen hat bei möglichst tiefer Temperatur oder nach Abkühlen durch Betupfen, nicht aber durch Reiben mit Fliesspapier zu geschehen. Das Leuchten des Phosphors ist die Folge seiner langsamen Oxydation zu phosphoriger Säure, wobei Ozon, Wasserstoffsperoxyd und Ammoniumnitrit entstehen; grössere Stücke erwärmen sich beim Liegen an der Luft so stark, dass sie schmelzen und sich entzünden (bei 60°). Sehr rasch tritt Selbstentzündung bei fein vertheiltem Phosphor ein, wie man ihn z. B. erhält, wenn man einen Tropfen seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Fliesspapier bringt und dort verdunsten lässt. Dass der Phosphor in indifferenten Gasen nicht leuchtet, weil er sich in diesen nicht oxydiren kann, ist leicht verständlich; merkwürdiger ist aber, dass der Phosphor von reinem Sauerstoff auch nach monatelangem Zusammenstehen bei Temperaturen unter 20° und bei gewöhnlichem Druck nicht oxydirt wird. Vermindert man jedoch den Druck, so findet sogleich Leuchten auch im Sauerstoffgase statt, wahrscheinlich weil dann, wie bei Gegenwart von Stickstoff die Sauerstoffmoleküle O_2 sich leichter in isolirte Atome O zu dissociiren beginnen, welch' letztere nun „in statu nascendi“ energisch auf den Phosphor einwirken. Dagegen wird das Leuchten desselben durch Anwesenheit der Dämpfe von Terpentinöl oder Aether verhindert.

Die Oxydation des Phosphors erfolgt auch durch alle sauerstoffreichen Verbindungen, häufig unter energischer Reaction; daher werden Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer aus ihren Salzlösungen abgeschieden.

Mit vielen Elementen verbindet sich der Phosphor direct, so mit den Halogenen, mit Schwefel, und bei höherer Temperatur mit Metallen.

Der Phosphor ist äusserst giftig (für den Menschen wird mitunter schon eine Dosis von 0.1 g tödtlich); als Gegengift wird Terpentinöl benutzt. Er erzeugt beim Verbrennen selbst ganz kleiner Partikelchen auf der Haut schmerzhaft und schwer heilende, gefährliche Wunden (sofortiges Auswaschen derselben mit Eau de Javelle oder verdünnter Chlorkalklösung); die in den Zündholzfabriken auftretende „Phosphornekrose“ verursacht Zerstörung der Kieferknochen.

Mit Wasserdampf verflüchtigt sich der Phosphor und leuchtet hierbei in einer vorgelegten Kühlröhre an der Stelle, wo das überdestillirende Wasser sich verdichtet und die Luft wieder Zutritt erhält, besonders im Dunkeln sehr deutlich; ausserdem sammelt er sich unter dem Wasser der Vorlage in kleinen, bald erstarrenden Tröpfchen an (Nachweis bei Vergiftungen etc.). Wirft man in einen Wasserstoffentwicklungsapparat eine Spur Phosphor, und entzündet das aus einer Messing- oder Platinspitze nach oben ausströmende Gas, so zeigt die Wasserstoffflamme einen intensiv grünen Lichtkegel.

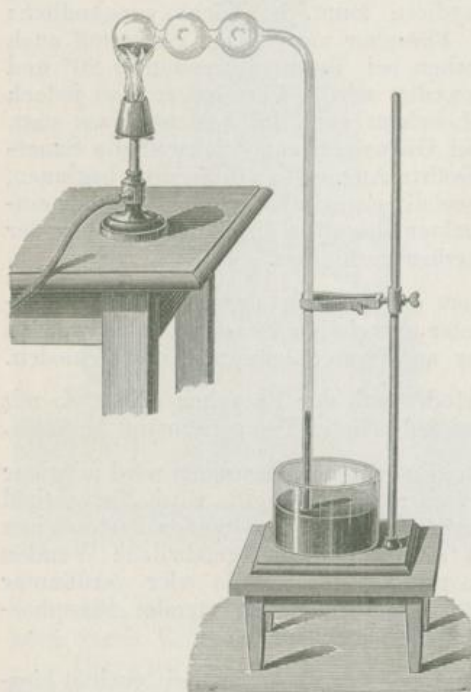
Benutzt wird der Phosphor zu Zündmassen, zur Herstellung von Phosphorsäureanhydrid, Phosphorbronze; als Rattengift; bei der Bereitung von Methyl- oder Aethyljodid u. s. f.

Rother Phosphor.

Am Lichte überzieht sich der anfänglich durchsichtige und farblose Phosphor, auch wenn er gegen Oxydation geschützt ist, mit einer tiefgelben Schicht, die bald roth bis braunroth wird. Die eigentliche Natur dieses oft beobachteten Products wurde erst 1845 durch v. Schrötter festgestellt, welcher nachwies, dass es sich dabei um nichts anderes als eine durch Einwirkung von Licht oder Wärme aus dem gewöhnlichen Phosphor entstehende allotropische Modification desselben handelt.

Diese Umwandlung erfolgt beim Erhitzen in verschlossenen eisernen

Fig. 101.



Gefässen auf 300° in kürzester Frist. Sie lässt sich leicht demonstrieren, indem man in einem starkwandigen durch Quecksilber von der Luft abgesperrten Kugelrohr gelben Phosphor vorsichtig erwärmt; zuerst wird der Luftsauerstoff verzehrt und nach kurzer Zeit nimmt man die intensiv rothe Substanz im Kugelrohr auch auf die Entfernung wahr (Fig. 101). Man kann ebenso einige erbsengrosse Stücke gewöhnlichen Phosphors in eine starkwandige, oben hakenförmig zugeschmolzene Glasröhre einschliessen und diese in einen Dampfmantel mit siedendem Diphenylamin (Sdp. 310°) einhängen. Die Umwandlung ist jedoch stets unvollständig und hängt ihre Grenze von Druck und Temperatur ab; im grösseren Maassstabe erhitzt man daher andauernd auf $230-250^{\circ}$. Den unverändert gebliebenen gelben Phosphor entfernt man durch Auskochen mit Natronlauge.

Der rothe Phosphor bildet ein meist mikrokrySTALLINISCHES (wahrscheinlich hexagonales), scharlach- oder carmoisinrothes Pulver vom specifischen Gewichte 2.106 bei 17° . In Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln des gelben Phosphors löst er sich nicht. Ist er vollkommen frei von jenem, so ist er geschmack- und geruchlos und wirkt nicht giftig; trocken, bleibt er an der Luft unverändert, leuchtet nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei 260° . Erhitzt man ihn in einer Stickstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre bis zum Destilliren, so geht er wieder in die gelbe Modification über, was sich auch in dem obigen Kugelrohr leicht zeigen lässt. Während der gelbe Phosphor die

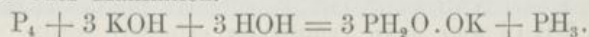
Elektricität nicht leitet, thut dieses der rothe, wenn auch nur in geringem Grade. — Mit Bleisuperoxyd verpufft der rothe Phosphor schwach beim Zusammenreiben; mit Kaliumchlorat dagegen sehr heftig; mit trockenem Kaliumchromat zusammengerieben, entzündet er sich ohne zu verpuffen; mit Salpeter verbrennt er geräuschlos beim Erwärmen. Der rothe Phosphor hat eine Umwälzung in der Zündhölzertechnik herbeigeführt. Die Masse der schwedischen Zündhölzer besteht aus 32 Thln. Kaliumchlorat, 12 Kaliumbichromat, 32 Mennige, 24 Schwefelantimon; diese Hölzer entzündeten sich auf einer hauptsächlich aus rothem Phosphor und Schwefelantimon bestehenden Reibfläche. Neuerdings ist es auch gelungen, Zündhölzer mit rothem Phosphor in der Masse selbst herzustellen, die einer besonderen Reibfläche nicht bedürfen.

Metallischer oder rhomboëdrischer Phosphor.

Erhitzt man den rothen Phosphor mit Blei im zugeschmolzenen Rohr anhaltend bis auf Rothglut, so scheidet sich der Phosphor in metallglänzenden, schwarzen, rhomboëdrischen Blättchen aus, welche man vom Blei befreit, indem man letzteres in verdünnter Salpetersäure auflöst. Diese von Hittorf entdeckte dritte Modification des Phosphors hat das spec. Gew. 2.34 bei 15.5° und geht erst bei etwa 360° wieder in gewöhnlichen Phosphor über.

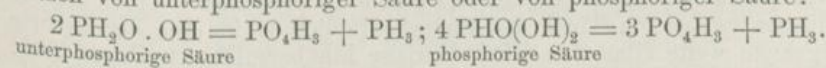
Gasförmiger Phosphorwasserstoff (Phosphin), PH₃.

Wasserstoff und Phosphor vereinigen sich bei der Einwirkung von granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Phosphor und ebenso entsteht Phosphorwasserstoff mit nascirendem Wasserstoff aus phosphoriger oder unterphosphoriger Säure. Am bequemsten erhält man das Phosphin PH₃ neben unterphosphorsaurem Salz durch Erwärmen von gelbem Phosphor mit concentrirten Alkalilösungen (Gengembre 1783), mit Barytwasser oder Kalkmilch.



In Folge der Beimischung von P₂H₄ ist das hierbei entweichende Gas selbstentzündlich und verbrennt an der Luft sofort mit blendender Flamme und unter Bildung ringförmiger Nebel (Fig. 102). Um die Entstehung des selbstentzündlichen P₂H₄ zu verhindern, setzt man der Kalilauge Alkohol zu. Ausserdem ist dem Phosphin, in Folge Umwandlung der Hypophosphite durch kochendes Wasser in Pyrophosphate, mehr oder weniger Wasserstoff beigemischt.

Man erhält Phosphin auch neben Phosphorsäure PO₄H₃ durch Erhitzen von unterphosphoriger Säure oder von phosphoriger Säure:



Ferner durch Zersetzung von Phosphiden, wie Phosphorealcium mit Wasser, besser mit concentrirter Salzsäure, die den unbeständigen zuerst gebildeten flüssigen Phosphorwasserstoff (s. d.) ganz in festen P₄H₂ neben nicht entzündlichen gasförmigen PH₃ überführt.

Das noch stark verunreinigte Gas wird zweckmässig in eine gut gekühlte Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure geleitet, welche es reichlich als $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{PH}_3$ aufnimmt; beim späteren Erwärmen gibt diese Lösung den Phosphorwasserstoff in regelmässigem Strome wieder ab. Sehr bequem erhält man reinen Phosphorwasserstoff auch aus Phosphoniumjodid (s. d.) durch Zufließenlassen von conc. Kalilauge.

Der Phosphorwasserstoff PH_3 ist ein farbloses, widerlich knoblauchartig riechendes, sehr giftiges Gas. Er siedet bei ungefähr -85° , erstarrt bei -133.5° zu einer krystallinischen etwas durchscheinenden Masse, die bei -132.5° schmilzt. Wenn es keinen flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 beigemischt enthält, entzündet sich das Gas erst bei höherer Temperatur und verbrennt mit glänzender Flamme zu einem weissen Rauch von Phosphorsäure: $\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{PO}_4\text{H}_3$.

Der elektrische Funken (zwischen Kohlenelektroden) durchschlagend, zerlegt das Gas in seine Elemente: $4\text{PH}_3 = \text{P}_4 + 6\text{H}_2$.

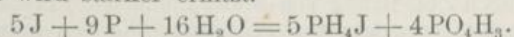
Mit Chlorgas entzündet sich dieser Phosphorwasserstoff ebenso wie die übrigen ausserst heftig, indem Chlorwasserstoff und Chlorphosphor entstehen; setzt man sein Gemenge mit Sauerstoffgas einem verminderten Druck aus, so erfolgt gleichfalls explosionsartige Entzündung. Lässt man PH_3 , durch CO_2 verdünnt, in concentrirte Silbernitratlösung eintreten, so wird die Lösung gelb und scheidet beim Verdünnen Phosphorsilber ab.

PH_3 entspricht dem Ammoniak NH_3 und besitzt auch basische Eigenschaften, freilich nur noch sehr schwache, weshalb es mit ClH , BrH und JH krystallinische, dem Salmiak analog zusammengesetzte Verbindungen gibt (z. B. $\text{PH}_3 + \text{JH} = \text{PH}_4\text{J}$). Die Gruppe (PH_4) nennt man „Phosphonium,“ und PH_4J sonach Phosphoniumjodid.

Phosphoniumchlorid, PH_4Cl , entsteht in kleinen stark glänzenden Krystallen aus gleichen Volumen Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff bei -30° oder bei $+14^\circ$ unter einem Druck von 20 Atmosphären: bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturumständen ist das Chlorid jedoch bereits dissociirt (während hierzu für das analoge Ammoniumchlorid NH_4Cl sehr hohe Temperatur erfordert wird).

Phosphoniumbromid, PH_4Br . Farblose, glänzende Würfel, bei $+30^\circ$ unter Dissociation flüchtig.

Phosphoniumjodid, PH_4J . Bildet sich aus den Componenten wie auch durch Einwirkung von gasförmigem oder wässrigem JH auf Phosphor. Zu seiner Darstellung gibt man in eine Retorte mit Tubulus zu 10 Theilen gelbem Phosphor (in Schwefelkohlenstoff gelöst) langsam und unter Kühlung 17 Thle. Jod, verjagt den Schwefelkohlenstoff, indem man zuletzt Kohlendioxyd durchleitet, und lässt nun zu dem ganz schwach erwärmten Jodphosphor langsam aus einem Tropftrichter 6 Thle. Wasser zufließen, wobei ein Theil des Phosphoniumjodids in eine der Retorte vorgelegte weite Glasröhre nebst Vorlage hinübersublimirt. Gegen Ende der Operation wird stärker erhitzt.

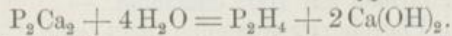


Ein Ueberschuss von Phosphor ist wegen theilweiser Umwandlung desselben in rothen Phosphor nöthig; entweichender JH wird durch vor-

gelegtes Wasser absorbiert. — Das Phosphoniumjodid bildet würfelförmige (quadratische), diamantglänzende Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimieren und bei etwa 80° sieden. Mit viel Wasser oder Alkalilösungen zersetzt es sich in PH_3 und JH . Energisches Reduktionsmittel und Ausgangsmaterial für organische Phosphorverbindungen.

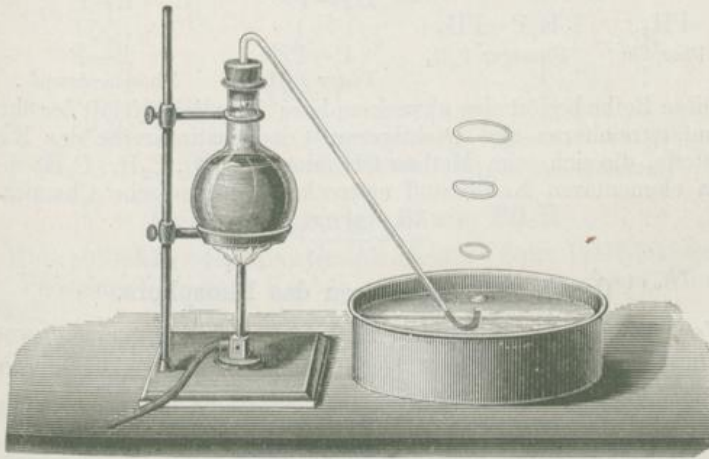
Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 .

Der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4 (P. Thénard 1845) entsteht, wenn man Phosphorealcium in Wasser von 60° einträgt, nachdem man vorher die Luft durch Wasserstoff aus dem Apparate verdrängt hat:



Schon bei der Bildung zersetzt sich der sehr unbeständige Körper

Fig. 102.



theilweise nach einer Gleichung, deren quantitative Verfolgung mit einer abgewogenen Flüssigkeitsmenge, die durch Belichtung zersetzt wurde, dem genannten Chemiker auch die Ermittlung seiner Zusammensetzung gestattete: $5\text{P}_2\text{H}_4 = \text{P}_4\text{H}_2 + 6\text{PH}_3$.

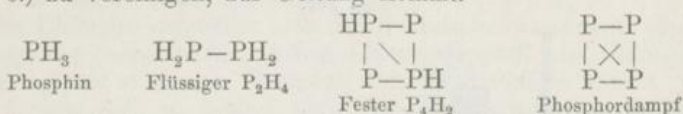
Der bei der Darstellung zugleich mit gasförmigem PH_3 unzersetzter entweichender Antheil condensirt sich in einer durch Eiswasser gekühlten und vor Luftzutritt geschützten Vorlage zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1.016 bei 16° und dem Siedepunkt $57-58^{\circ}$ unter 735 mm . Da die vorstehende Zersetzung auch in zugeschmolzenen Röhren durch Licht und Wärme bald erfolgt, lässt sich der Körper kaum länger aufbewahren. In Berührung mit Luft entzündet sich die Substanz sofort; da sie bei der Gewinnung des gasförmigen Phosphins aus Phosphorealcium oder aus Phosphor und Kalilauge etc. diesem stets (wenn man sie nicht durch Belichtung, Hindurchleiten durch conc. Salzsäure zerstört) beigemischt ist, theilt sie demselben ihre Entzündlichkeit natürlich mit; leitet man zu Demonstrations-

zwecken solches entzündliche Phosphorwasserstoffgas in eine Schaaale mit Wasser, dann verbrennt jede aus dem letzteren austretende Gasblase und das Oxydationsproduct bildet bei ruhiger Luft sehr regelmässige, rotirend aufsteigende, weisse Nebelringe (Fig. 102).

Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 .

Entsteht aus dem flüssigen, oder auch direct aus Phosphorealcium bei der Zersetzung mit concentrirter Salzsäure als gelbes oder gelbgrünes Pulver (Thénard, Rose), welches bei Luftabschluss gegen 175° in seine Bestandtheile zerfällt, und offenbar im Zusammenhang damit, sich an der Luft beim Erwärmen auf 160° entzündet. —

In den drei Phosphorwasserstoffen liegt eine Condensationsreihe vor, in der die Tendenz der Phosphoratome: sich zu Phosphormoleculen P_4 (s. o.) zu vereinigen, zur Geltung kommt.



Diese Reihe besitzt eine unverkennbare Aehnlichkeit mit der übrigens weit umfangreicheren und wichtigeren Condensationsreihe der Kohlenwasserstoffe, die sich vom Methan CH_4 durch C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 u. s. w. bis zum elementaren Kohlenstoff erstreckt (s. Organische Chemie).

Oxyde und Oxysäuren des Phosphors.

Von Oxyden des Phosphors sind bisher drei untersucht worden: Phosphoroxydhydrat oder Oxyphosphorwasserstoff $P_4H(OH)$, sog. Phosphortrioxyd P_4O_6 , Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 oder P_4O_{10} . Die Kenntniss des erstgenannten Oxyds lässt indessen noch zu wünschen übrig. Weit mehr weiss man über die Oxysäuren, und besonders deren zum Theil sehr wichtige Salze. Man hat namentlich folgende Oxysäuren:

Unterphosphorige Säure, $P^V OH_2(OH)$ oder $P^{III}H(OH)_2$

Phosphorige Säure, $P^V OH(OH)_2$ oder $P^{III}(OH)_3$

Unterphosphorsäure, $P_2O_6H_4 = \begin{array}{c} P^{III}(OH)_2 \\ >O \\ P^V(OH)_2 \end{array}$

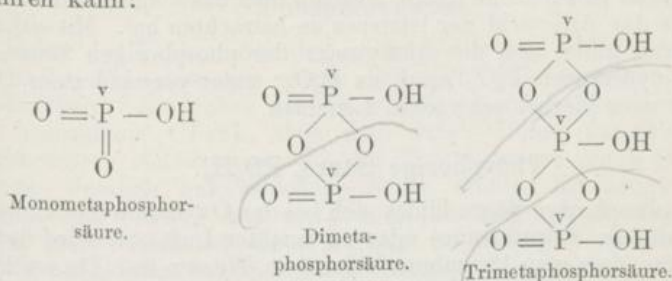
Orthophosphorsäure, $PO_4H_3 = P^V(OH)_3$

Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4 = \begin{array}{c} P^V(OH)_2 \\ >O \\ P^V(OH)_2 \end{array}$

Metaphosphorsäure, $[PO_3H]_n = [P^V O_2(OH)]_n$

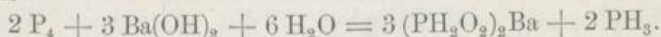
Wie man im Phosphin $P^{III}H_3$ und Phosphortrichlorid $P^{III}Cl_3$ ein „driewerthiges“ Phosphoratom anzunehmen hat, im Phosphorpentachlorid $P^V Cl_5$ und Phosphorpentafluorid $P^V F_5$ der Phosphor dagegen „fünf-

werthig“ auftritt, lassen die Beziehungen der phosphorigen Säure zum Phosphortrichlorid und ihre wenn auch nur ausnahmsweise hervortretende Eigenschaft als dreibasische Säure, sowie die Beziehungen der unterphosphorigen Säure zum Phosphin PH_3 , die Formeln mit dreiwertigem Phosphor nicht ganz ausgeschlossen scheinen; dagegen muss man in der Orthophosphorsäure und den mit ihr verwandten Hydraten auf Grund von deren Abstammung vom Phosphorpentoxyd $\text{P}^{\text{v}}\text{O}_5$ und Phosphorpentachlorid $\text{P}^{\text{v}}\text{Cl}_5$ bei einer rationellen Formulirung das „fünfwerthige“ Phosphoratom voraussetzen. Die verschiedenen Modificationen der metaphosphorsäuren Salze sprechen für ein Auftreten dieser Säure in mehreren polymeren Modificationen, die man wohl am ehesten so formuliren kann:

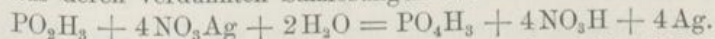


Unterphosphorige Säure, PO_2H_3 .

Hypophosphite oder unterphosphorigsaure Salze POH_2OM entstehen neben Phosphin PH_3 beim Kochen von Phosphor mit einem Alkali oder Erdalkali:



Die aus dem Baryumphosphit mit der nöthigen Menge Schwefelsäure entbundene einbasische unterphosphorige Säure erstarrt nach dem vorsichtigen Vertreiben des Wassers, bei schliesslich 130° , in einer Kältemischung zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche bei $+17.4^\circ$ schmilzt. Ihr Anhydrid ist nicht bekannt. Sie zerfällt bei höherer Temperatur in Phosphorsäure und Phosphin (s. d.); durch nascirenden Wasserstoff geht sie in Phosphin über; an der Luft verwandelt sie sich in phosphorige Säure und mit Oxydationsmitteln in Phosphorsäure. Selbst ein starkes Reductionsmittel, führt sie Schwefelsäure in Schwefeldioxyd und in Schwefel über; scheidet ferner Metalle, wie Gold, Silber, Quecksilber aus deren verdünnten Salzlösungen ab:



Die unterphosphorigsauren Salze oder Hypophosphite ($\text{POH}_2\text{.OM}$) sind grösstentheils wasserlöslich und krystallisirbar; ihre Lösungen kann man bei Luftabschluss ohne Zersetzung kochen, bei Luftzutritt gehen sie aber in Phosphite über. Sie wirken wie die freie Säure reducirend.

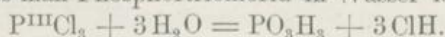
Phosphortrioxyd, P_4O_6 .

Leitet man über gelinde erwärmten Phosphor, der sich in einer engen Glasröhre befindet, einen langsamen Luftstrom, so verbrennt der

Phosphor mit grünlicher Flamme und im kälteren Theile der Röhre setzt sich ein weisses Pulver ab, welches in Folge von mitgerissenem Phosphor selbstentzündlich ist, das man aber leicht durch Sublimation reinigen kann. Phosphortrioxyd schmilzt bei 22.5° , hat als Flüssigkeit bei 24.8° das spec. Gew. 1.9358 und siedet in einem indifferenten Gase bei 173° . Bei 400° zersetzt es sich: $5P_4O_6 = 6P_2O_5 + 2P_4$. Die Bestimmung der Dampfdichte führt für das Phosphortrioxyd zur Formel P_4O_6 . Frisch dargestellt bildet es eine schneeweisse Krystallmasse; beim Erstarren der geschmolzenen Verbindung entstehen zuweilen zolllange Säulen; im Licht färbt es sich bald gelb. Uebergiesst man die Substanz mit kaltem Wasser, dann wird dieselbe äusserst langsam gelöst, und die Lösung enthält phosphorige Säure, weshalb man das obige Verbrennungsproduct als das Anhydrid der letzteren zu betrachten hat. Mit eiskaltem Aethylalkohol bildet sich der Aethylester der phosphorigen Säure. An der Luft oxydirt sich P_4O_6 rasch zu P_2O_5 ; unter vermindertem Druck beobachtet man hierbei schwaches Leuchten.

Phosphorige Säure, PO_3H_3 .

Die phosphorige Säure bildet sich bei der Oxydation des Phosphors durch verdünnte Salpetersäure oder an feuchter Luft. Sie wird dadurch rein erhalten, dass man Phosphortrichlorid in Wasser löst (Davy 1812):



Wasser und Salzsäure verjagt man durch Eindampfen und schliessliches Erwärmen auf 180° , worauf die freie Säure als eine nach dem Erkalten erstarrende farblose, krystallinische, an der Luft zerfliessliche Substanz vom Schmelzpunkt 74° zurückbleibt. Bei höherer Temperatur zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphin (s. d.); nascirender Wasserstoff wandelt sie ganz in Phosphin um. Wie die unterphosphorige Säure, ist sie ein sehr energisches Reductionsmittel und oxydirt sich auch an der Luft, obwohl besonders in krystallisirtem Zustande nur langsam, zu Phosphorsäure.

In fast allen ihren Salzen erscheint die phosphorige Säure als zweibasische Säure: $POH(OH)_2$; solche Salze haben demnach die Zusammensetzung $POH(OM)_2$. Man kennt aber auch ein Natriumsalz und organische „Ester“ (wie Triäthylphosphit), entsprechend der Formel $P(OM)_3$. An der Luft gehen die Phosphite allmählich in Phosphate über.

Phosphorpentoxyd oder Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 oder P_4O_{10} .

Durch lebhaftere Verbrennung des gelben wie des rothen Phosphors in trockenem Sauerstoff oder trockener Luft, bei kleineren Mengen unter einer Glasglocke, bei grösseren in einem Cylinder aus Eisenblech erhält man das Phosphorpentoxyd als lockeres, schneeartiges, weisses Pulver, welches aus einer krystallinischen (monoclinen) und amorphen Modification gemischt erscheint. Durch Destillation oder Sublimation bei 250° erhält man die krystallinische Modification für sich, während dieselbe umgekehrt beim Erhitzen auf etwa 400° in die amorphe oder glasige übergeht, welche bei noch höherer Temperatur sich wieder als

krystallinisches Oxyd verflüchtigt. Die Moleculargrösse ist noch unsicher, indessen wahrscheinlich P_4O_{10} . Aus feuchter Luft zieht das Phosphorsäureanhydrid Wasser mit grosser Energie an, indem es zu Metaphosphorsäure zerfliesst: $P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H$; der Körper wird daher zum Trocknen von Gasen, sowie zur Wasserentziehung bei chemischen Reactionen benutzt. In Wasser löst er sich unter Zischen und starker Wärmeentwicklung zunächst gleichfalls zu Metaphosphorsäure auf, die beim Kochen in Orthophosphorsäure übergeht. Die Hygroscopicität des Phosphorsäureanhydrids macht sein Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Gefässen nothwendig.

Phosphorsäuren.

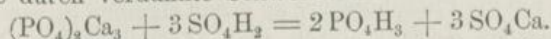
Ueber das Vorkommen der in der Natur stets in Form von Salzen auftretenden Phosphorsäure wurde beim Phosphor berichtet. Lösliche phosphorsaure Salze geben mit Silbernitrat einen eigelben Niederschlag; 1828 beobachtete Clark, dass man durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons eine von der Phosphorsäure durch ihr weisses Silbersalz deutlich unterschiedene Säure erhält. Er nannte dieselbe Pyrophosphorsäure und Gay-Lussac zeigte bald, dass die veränderte Säure auch bei Ueberführung in andere Verbindungen ihre Eigenthümlichkeiten behält. Durch Glühen der freien Phosphorsäure war eine dritte Modification derselben, die zum Unterschied von den beiden genannten wässrige Eiweisslösung coagulirte, durch Berzelius und Engelhart 1826 dargestellt worden: die spätere Metaphosphorsäure.

In einer für die theoretische Chemie bedeutsamen Arbeit zeigte Graham 1833, dass die Unterschiede zwischen diesen drei Säuren auf ihrer verschiedenen Zusammensetzung beruhen, indem dieselben einfach als verschiedene Hydrate des Phosphorsäureanhydrids aufgefasst werden können.

	Aeltere Anschauung	Neuere Formulirung
Gewöhnliche oder Orthophosphorsäure	$(P_2O_5 + 3H_2O)$	$PO_4H_3 = \overset{v}{P}O(OH)_3$
Pyrophosphorsäure	$(P_2O_5 + 2H_2O)$	$P_2O_7H_4 = \overset{v}{P}O(OH)_2 \overset{v}{>O} PO(OH)_2$
Metaphosphorsäure	$(P_2O_5 + H_2O)$	$PO_3H = \overset{v}{P}O_2(OH)$

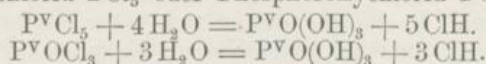
Orthophosphorsäure.

Aus ihrem Hauptvorkommen, dem Calciumphosphat, wird die Phosphorsäure durch verdünnte Schwefelsäure isolirt:



Die so im Grossen dargestellte Phosphorsäure ist freilich kalkhaltig, jedoch lassen sich salzartige Beimengungen durch Alkoholzusatz ausfällen; ein reines Präparat erhält man durch Oxydation von rothem Phosphor

(welcher dem heftig reagirenden gelben vorzuziehen ist) mit gewöhnlicher starker Salpetersäure. Aus dem Anhydrid (s. o.) beim Auflösen in heissem Wasser (hierbei intermediär zunächst Meta- aber nicht Pyrophosphorsäure). Phosphorsäure bildet sich auch beim Auflösen von Phosphorpentachlorid PCl_5 oder Phosphoroxychlorid POCl_3 in Wasser:



Aus Phosphorpentachlorid und Wasser könnte man die Hydroxylverbindung des fünfwerthigen Phosphors, $\text{P}^{\text{V}}(\text{OH})_5$, erwarten; dieselbe scheint jedoch ebenso unbeständig, wie z. B. die entsprechende Hydroxylverbindung des fünfwerthigen Stickstoffs, $\text{N}^{\text{V}}(\text{OH})_5$, oder diejenige des siebenwerthigen Chlors $\text{Cl}^{\text{VII}}(\text{OH})_7$ zu sein, welche man gleichfalls nur in Anhydridformen (Salpetersäure und Ueberschlorsäure) kennt.

Dampft man die erhaltenen wässrigen Lösungen der Phosphorsäure ein, bis der Rückstand der Formel PO_4H_3 entspricht (spec. Gew. 1·88), dann erstarrt dieselbe langsam, beim Einbringen einer schon krystallisirten Probe sofort, zu harten, vier- oder sechsseitigen, zugespitzten rhombischen Prismen, welche bei $41\cdot7^\circ$ schmelzen. Die Phosphorsäure ist zerfließlich und bildet in Wasser gelöst eine stark saure Lösung, deren Procentgehalt an PO_4H_3 sich aus ihrem specifischen Gewicht ergibt.

Gehalt wässriger Phosphorsäure bei $17\cdot5^\circ$ an Procenten PO_4H_3			
Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.	Procente
1·765	90	1·260	40
1·646	80	1·186	30
1·535	70	1·118	20
1·429	60	1·056	10
1·340	50	1·026	5

Die Phosphorsäure ist „dreibasisch“ und bildet 3 Reihen von Salzen. Die neutralen Alkaliphosphate PO_4M_3 lösen sich in Wasser mit alkalischer Reaction; die anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Phosphate sind in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löslich, indem sie zugleich in saure Salze übergehen. Diese Umwandlung erfolgt schon bei Einwirkung des schwachen Kohlensäureanhydrids auf neutrales Natriumphosphat:



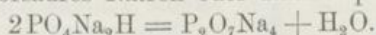
man kann daher das so entstehende gewöhnliche oder einfach saure Natriumphosphat auch durch Zusatz von Soda zu Phosphorsäurelösung, bis zur eben beginnenden alkalischen Reaction, erhalten. Das zweifach saure Natriumphosphat entsteht auf Zusatz von soviel Phosphorsäure zum vorigen Salz, dass Chlorbaryumlösung nicht mehr gefällt wird. Die sauren Phosphate erhält man auch beim Kochen von Pyro- oder Orthophosphaten mit Wasser.

Man erkennt die Phosphorsäure an ihrem eigelben Silbersalz PO_4Ag_3 , in ammoniakalischer Lösung durch den krystallinischen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6 \text{H}_2\text{O}$, und bei ihrem Auftreten in unlöslichen Salzen in salpetersaurer Lösung vermittelst molybdänsauren Ammoniaks. Eiweisslösung coagulirt sie nicht.

Zu ihrer quantitativen Bestimmung dienen die beiden obigen Reactionen, oder die volumetrische Messung mit einer Uranacetatlösung von bekanntem Werthe. Auch die Pyro- und Metaphosphorsäure mit ihren Salzen, ferner phosphorige und unterphosphorige Säure, sowie den Phosphor, bestimmt man quantitativ, nachdem man sie zuvor in Phosphorsäure übergeführt hat.

Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4$.

Erhitzt man freie Orthophosphorsäure auf 215° , so geht sie fast vollständig in Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$ über; das gewöhnliche Natriumphosphat gibt gleichfalls beim gelinden Glühen rasch Wasser ab und geht in pyrophosphorsaures Natron oder Natriumphosphat über:



Aus diesem lässt sich das Bleipyrophosphat und durch dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff eine wässrige Lösung von Pyrophosphorsäure gewinnen. In der Kälte erhält sich dieselbe lange unverändert, beim Aufkochen dagegen geht sie rasch in eine solche von Orthophosphorsäure über; sie verhält sich mithin wie ein Anhydrid derselben (s. o. die Formel). Die aus reiner Orthophosphorsäure durch Erhitzen resultirende Pyrophosphorsäure bildet eine glasige Masse oder undeutliche Krystalle.

Die Pyrophosphorsäure ist „4basisch“ gibt jedoch nur 2 Reihen von Salzen, z. B. $P_2O_7Na_2H_2$; mit Ausnahme der Alkalisalze sind die Pyrophosphate in Wasser unlöslich, und werden nicht durch das Kochen damit, sondern erst mit Säuren, in Orthophosphate übergeführt. Während die letzteren, die Orthophosphate, vollkommen harmlos sind, erweisen sich die Pyrophosphate als äusserst giftig (auch die Metaphosphate sind von schwach giftiger Wirkung). — Silbernitrat gibt ein weisses Silbersalz $P_2O_7Ag_4$, mit Molybdänsäure erhält man keinen Niederschlag, wie bei Orthophosphorsäure. Eiweisslösung wird weder durch PO_4H_3 , noch durch $P_2O_7H_4$ coagulirt.

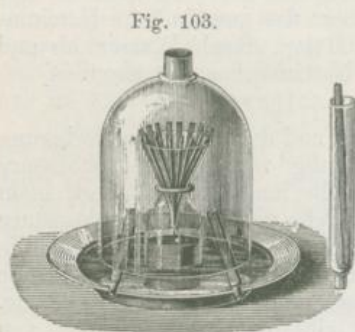
Metaphosphorsäure, $(PO_3H)_n$.

Bildet sich beim Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in kaltem Wasser oder beim starken Erhitzen von Ortho- und Pyrophosphorsäure, bis kein Wasser mehr entweicht. Die glasartig erstarrte zerfliessliche Masse hat den Namen glasige oder eisartige Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum glaciale*). Erst bei starker Rothglut verflüchtigt sich die Metaphosphorsäure, deren Molecularformel jedenfalls ein Vielfaches der empirischen Formel PO_3H ist, und treibt daher die starke Schwefelsäure in der Glühhitze aus ihren Salzen aus. Die wässrige Lösung der freien Säure coagulirt selbst in Spuren Eiweiss und erzeugt in den Lösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum weisse Niederschläge, was Ortho- und Pyrophosphorsäure nicht thun. Beim Stehen wandelt sich die Lösung langsam, beim Aufkochen rasch in eine solche von Orthophosphorsäure um. — Die metaphosphorsauren Salze oder Metaphosphate erhält man leicht durch Glühen der zweifach sauren Phosphate z. B. $PO_4NaH_2 = PO_3Na + H_2O$.

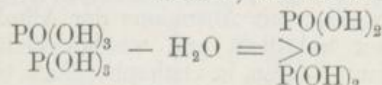
Die Metaphosphate existiren in mehreren, nicht durch ihre procentische Zusammensetzung, aber durch ihre Moleculargrösse sich unterscheidenden und daher polymeren Modificationen; die löslichen geben keinen Niederschlag mit Magnesiumsulfat in ammoniakalischer Lösung und gehen beim Kochen mit Wasser in saure Orthophosphate über.

Unterphosphorsäure, $P_2O_6H_4$.

Bei der langsamen Oxydation einer Anzahl von Phosphorstangen, (Fig. 103), die man in beiderseits offene Glasröhren schiebt und auf



einem Trichter in einen feuchten, nur wenig mit der Luft communicirenden Raum bringt, tropft in eine untergestellte Flasche eine syrupöse Lösung, welche ausser der phosphorigen Säure und Phosphorsäure noch die sogenannte Unterphosphorsäure (Salzer 1877) enthält. Ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung nach kann man diese Unterphosphorsäure als ein gemischtes Anhydrid der beiden ersteren Säuren (in die sie auch unter Wasseraufnahme zerfällt) betrachten:



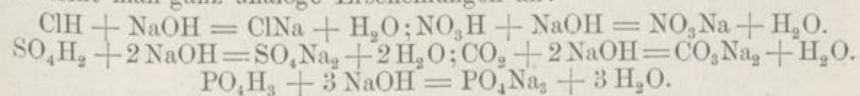
Zur Gewinnung der Unterphosphorsäure theilt man die Lösung in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Natronhydrat und dampft nach dem Vermischen ein, worauf das schwerlösliche (in 45 Theilen Wasser) saure unterphosphorsaure Natron (Dinatriumsubphosphat) in feder- oder tafelförmigen monoclinen Formen auskrystallisirt: $P_2O_6N_2Na_2 + 6H_2O$; durch directes Eintropfenlassen der obigen Oxydationsproducte in 25-procentige Natriumacetatlösung erhält man dasselbe Salz. Dessen Lösung versetzt man mit Bleiacetat, worauf das Bleisalz $P_2O_6Pb_2$ ausfällt, welches man in Wasser suspendirt, um es mittelst SH_2 in die freie Säure überzuführen. Diese Lösung ist luftbeständig und kann, wenn verdünnt, unzersetzt gekocht, sowie auch bei Zimmertemperatur unter der Luftpumpe über Chlorecalcium stark eingedunstet werden, worauf sich rechteckige zerfließliche Tafeln des Hydrats $P_2O_6H_4 + 2H_2O$ ausscheiden (Smp. 62°) und zuletzt das krystallinische Hydrat $P_2O_6H_4$ (Smp. 70°). Erhitzt man gelöste Unterphosphorsäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie bei grösserer Concentration für sich, dann geht sie unter Wasseraufnahme in Phosphorsäure neben phosphoriger Säure über. Das trockene Hydrat $P_2O_6H_4$ zerfällt gegen 70° unter lebhafter Wärmentwicklung in phosphorige und Metaphosphorsäure.]

Aequivalenz, Basicität, Säurigkeit.

Sobald man mehrere Säuren oder Basen in Bezug auf ihr chemisches Verhalten unter einander vergleicht, wird der Begriff der Aequivalenz (Gleichwerthigkeit), der auch bei den Elementaratomen selbst eine Rolle spielt, von besonderem Interesse. Ein Chloratom ist äquivalent einem Wasserstoffatom. Sauerstoff- oder Schwefelatome sind dagegen äquivalent zwei Wasserstoffatomen; ein Stickstoff- oder Phosphoratom

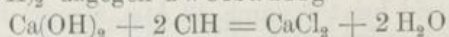
ist äquivalent drei Wasserstoffatomen u. s. w. (ClH, OH₂, SH₂, NH₃, PH₃). Die Bindungsfähigkeit der Elementaratome ist mithin eine sehr wechselnde.

Vergleicht man das salzbildende Vermögen verschiedener Säuren, so trifft man ganz analoge Erscheinungen an:



Während ein Molecül Salzsäure (oder Salpetersäure) durch ein Molecül Natriumoxydhydrat „gesättigt“ oder „neutralisirt“ wird, bedarf es zur Bildung eines neutralen Salzes für jedes Molecül der Schwefelsäure oder Kohlensäure zweier, für die Phosphorsäure sogar dreier Molecüle NaOH. Entsprechend ihrer Fähigkeit, sich mit einem, zwei oder drei Molecülen einer Base, wie NaOH unter Salzbildung zu vereinigen, bezeichnet man die Salzsäure und Salpetersäure als „einbasische Säuren“, die Schwefelsäure und Kohlensäure als „zweibasische Säuren“, die Phosphorsäure als eine „dreibasische Säure“. Desgleichen ist die Pyrophosphorsäure P₂O₇H₄ eine vierbasische Säure, indem sie 4 durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome besitzt; die Ueberjodsäure JO₆H₅ ist fünfbasisch; die Mellithsäure C₁₂O₁₂H₆, eine organische Säure, ist sechsbasisch. Unter einander äquivalent sind alle einbasischen Säuren, ferner alle zweibasischen u. s. f. Ein Molecül einer zweibasischen Säure ist äquivalent zwei Molecülen einer einbasischen. Es leiten sich indessen von solchen mehrbasischen Säuren Salze auch in der Art ab, dass nicht alle überhaupt vertretbaren Wasserstoffatome durch Metalle wirklich ersetzt sind, sondern nur ein Theil derselben. Solche Salze werden als saure bezeichnet, da in ihnen die Säure nicht vollständig gesättigt, deren charakteristische Eigenschaften (Reaction, Geschmack, etc.) also noch theilweise vorhanden sind.

Bei den elektropositiven Oxydhydraten der Metalle, den Basen, stösst man auf völlig entsprechende Verhältnisse, wie bei den Säuren. Hiernach ist das Natronhydrat NaOH eine einsäurige Base, das Kalkhydrat Ca(OH)₂ dagegen zweisäurig



u. s. f. Wenn eine mehrsäurige Base in Folge unzureichenden Säurezusatzes nicht völlig neutralisirt wird, dann erhält man, im Gegensatz zu den sauren Salzen, die basischen Salze.

Werden die Wasserstoffatome eines mehrbasischen Säurehydrats durch verschiedenartige Metallatome ersetzt, so entstehen „Doppelsalze“; dasselbe ist der Fall bei einer solchen gemischten Vertretung der Wasserstoffatome eines Basenhydrats durch verschiedene Säurereste.

Alle diese Beziehungen sucht man mit Hilfe der rationellen oder Constitutions-Formeln, und somit durch die verschiedene Werthigkeit der Elementaratome zu erklären. Die Werthigkeitstheorie und die auf ihr beruhenden Constitutionsformeln sind sogar durch die obigen That-sachen erst mit ins Leben gerufen worden. Es war somit von grossem Einfluss auf die Entwicklung der theoretischen Anschauungen, dass Graham 1833 die wechselnde Basicität der Säuren beim Studium der Phosphorsäure entdeckte (vgl. oben S. 227).

Halogenverbindungen des Phosphors.

Dieselben entstehen mit grösster Leichtigkeit durch directe Vereinigung der beiden Elemente; mit steigendem Atomgewicht der Halogene nimmt jedoch deren Verwandtschaft zum Phosphor und damit auch die Beständigkeit der einzelnen Verbindungen stufenweise ab. Man kennt namentlich die folgenden Substanzen:

- I. Phosphortrifluorid, PFl_3 . Selbst gegen Wasser beständig. Phosphorpentafluorid, PFl_5 . Im Gaszustande beständig.
- II. Phosphortrichlorid, PCL_3 . Unzersetzt flüchtig. Phosphorpentachlorid, PCL_5 . Dissociirbar.
- III. Phosphortribromid, PBr_3 . Unzersetzt flüchtig. Phosphorpentabromid, PBr_5 . Verliert Br_2 bei 100° .
- IV. Phosphordijodid, P_2J_4 . Entspricht dem flüssigen P_2H_4 . Phosphortrijodid, PJ_3 . Nicht unzersetzt flüchtig.

Phosphortrifluorid, PFl_3 .

Aus Kupferphosphür und Bleifluorid (Moissan), durch Zufließenlassen von Arsen-trifluorid AsFl_3 zu Phosphortrichlorid PCL_3 ($\text{AsFl}_3 + \text{PCL}_3 = \text{AsCl}_3 + \text{PFl}_3$) oder durch Erhitzen von Phosphortribromid mit Fluorzink (aus Zinkoxyd und Fluorwasserstoff). Farbloses Gas, welches bei -10° durch 40 Atm. Druck zu einer Flüssigkeit condensirt wird, die Glas bei niederer Temperatur nicht angreift. Es raucht nicht an der Luft und wird im Gegensatz zu den anderen, weit unbeständigeren Halogenverbindungen des Phosphors von Wasser nur sehr allmählich unter Bildung von phosphoriger Säure aufgenommen. Erhitzt man das Gas in einem Glasgefäss, so vermindert sich sein Volum um ein Viertel und es entsteht Fluorsilicium ($4\text{PFl}_3 + 3\text{SiO}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{SiFl}_4$).

Phosphorpentafluorid, PFl_5 .

Entsteht nach Thorpe unter heftiger Wechselwirkung aus Arsen-trifluorid und Phosphorpentachlorid ($3\text{PCL}_5 + 5\text{AsFl}_3 = 5\text{AsCl}_3 + 3\text{PFl}_5$). Farbloses Gas, dessen Dichte (Gef. 4.49) der Molecularformel PFl_5 entspricht (Ber. 4.40). Im Cailletet'schen Apparat verflüssigt sich das Phosphorpentafluorid bei 16° durch 46 Atm. Druck. Es riecht stechend, raucht an der Luft, wird durch Wasser zu Phosphorsäure und Fluorwasserstoff zerlegt ($\text{PFl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5\text{FH}$) und greift Glas nur langsam an. Durch den Inductionsfunken wird das Glas in Phosphortrifluorid PFl_3 und Fluor Fl_2 zerlegt, welches letztere das Glas sofort angreift.

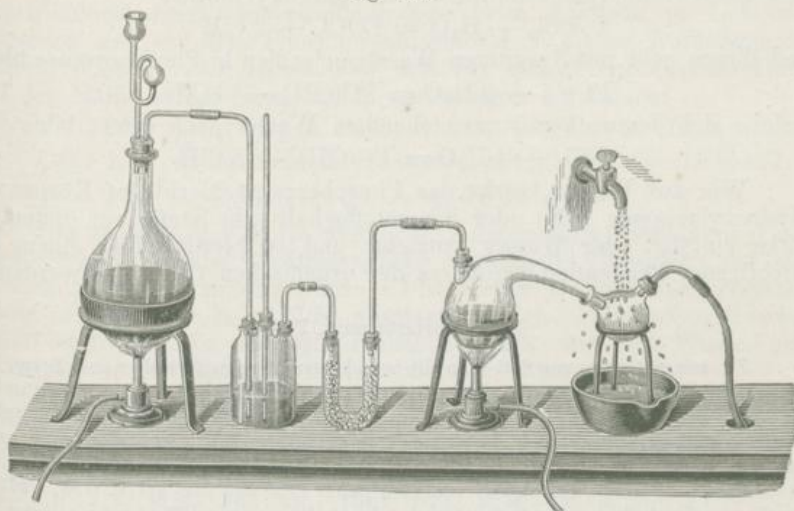
Phosphortrichlorid, PCL_3 .

Chlor vereinigt sich unter lebhafter Feuererscheinung mit gewöhnlichem Phosphor je nach den Mengenverhältnissen beider Körper zu Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid. Um das Trichlorid darzustellen, leitet man gut getrocknetes Chlorgas über amorphen Phosphor, den man in einer Retorte erwärmt (Fig. 104), lässt das Destillat zur Beseitigung von mitgebildetem Pentachlorid während einiger Tage mit gelbem Phosphor stehen und rectificirt sodann. Der Körper, welcher zuerst aus P und HgCl_2 von Gay-Lussac und Thénard 1808 er-

halten wurde, bildet eine leichtbewegliche, wasserhelle, an der feuchten Luft stark rauchende und zu Thränen reizende Flüssigkeit. Erstarrt bei -112° ; Siedepunkt 76° ; specif. Gewicht bei $0^{\circ} = 1.612$.

Das Phosphortrichlorid mischt sich mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und ist seinerseits ein gutes Lösungsmittel für Phosphor, Jod etc. Mit Wasser zersetzt sich das Trichlorid zuerst langsam, schliesslich in Folge der freiwerdenden Wärme energisch, zu phospho-

Fig. 104.

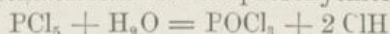


riger Säure PO_3H_3 und 3ClH . Es findet als Reagenz häufig Verwendung. Unter Sauerstoffaufnahme geht es langsam und theilweise in POCl_3 über.

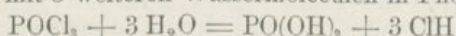
Phosphorpentachlorid, PCl_5 .

Zur Darstellung des 1810 von Davy entdeckten Phosphorpentachlorids leitet man durch ein genügend weites Glasrohr Chlor zu Phosphor, der zweckmässig in CS_2 gelöst ist, wobei zunächst das Trichlorid entsteht und sodann das Pentachlorid krystallinisch sich ausscheidet. Das Phosphorpentachlorid bildet eine weisse bis blassgelbe krystallinische Masse oder rhombische Tafeln. Es beginnt bei 100° zu sublimiren und schmilzt unter verstärktem Druck bei 148° . Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei annähernd gleicher Temperatur, dissociirt sich aber dabei theilweise nach der Gleichung: $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, wie dieses die Dampfdichte anzeigt. Bei höherer Temperatur nimmt die Dissociation zu und ist bei etwa 300° vollständig, indem die Dampfdichte hier nur noch 3.6 beträgt, während die Formel PCl_5 die Dichte 7.2 verlangt. Durch Beimischen von Phosphortrichlorid lässt sich die Dissociation jedoch verhindern: man erhält dann ein Gas, welches bei $160-170^{\circ}$ fast nur aus Moleculen von Pentachlorid und Trichlorid besteht. Das Charak-

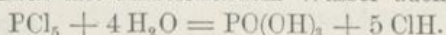
teristische einer jeden Dissociation ist, dass die durch das Erwärmen getrennten Bestandtheile sich bei der Abkühlung wieder vereinigen, indem die Erwärmung die einzige Ursache der Zerlegung ist und chemische Verwandtschaften bei derselben nicht fördernd mitwirken (vgl. S. 113): eine solche Wiedervereinigung findet stets auch nach der Verdampfung des PCl_5 statt, so dass man ohne das Hilfsmittel der Dampfdichtebestimmung glauben könnte, bei der Verflüchtigung nur mit einer einfachen Sublimation zu thun zu haben. Mit wenig Wasser vereinigt sich das Phosphorpentachlorid zu Phosphoroxychlorid:



und dieses geht mit 3 weiteren Wassermoleculen in Phosphorsäure über:



welche sich demnach mit ausreichendem Wasser auch direct bildet:



Wie auf Wasser, wirkt das Phosphorpentachlorid auf Körper mit Hydroxylgruppen (OH) oder Sauerstoffgehalt sehr häufig ein, indem es Chlor einführt oder Wasser entzieht, und ist hierdurch zu einem der wichtigsten Reagentien besonders der organischen Chemie geworden.

Phosphortribromid, PBr_3 .

Zu seiner Gewinnung löst man die berechneten Mengen Phosphor und Brom, jede für sich in Schwefelkohlenstoff, mischt unter guter Kühlung, verjagt das Lösungsmittel und rectificirt. Man kann auch Brom vorsichtig aus einem Tropftrichter zu amorphem Phosphor zufließen lassen; nur die ersten Tropfen verursachen Feuererscheinung, während man später den Zufluss beschleunigen kann. Das Phosphortribromid bildet eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 175° und dem specif. Gew. 2.925 bei 0° . Es raucht stark an der Luft und wird durch Wasser unter Erhitzung zersetzt.

Phosphorpentabromid, PBr_5 .

Es wird dargestellt, indem man zu dem abgekühlten Tribromid Brom zufügt und bildet einen krystallinischen, citronengelben Körper, der zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt; raucht an der feuchten Luft sehr stark und zerfließt zu Phosphoroxybromid. Beim Erwärmen auf 100° gibt es Brom ab und flüssiges Tribromid bleibt zurück.

Phosphorchlorobromid, PCl_2Br_2 .

Phosphortrichlorid PCl_3 vereinigt sich mit Brom Br_2 wenn man das Gemisch der beiden Körper längere Zeit bei tiefer Temperatur zusammenstehen lässt, worauf sich dieselben zu einer gelbrothen Krystallmasse PCl_2Br_2 vereinigen, welche schon bei 35° unter Zersetzung in ihre Componenten schmilzt; es scheint sich mit noch mehr Brom zu unbeständigen höheren Chlorobromiden vereinigen zu können.

Phosphordijodid, P_2J_4 .

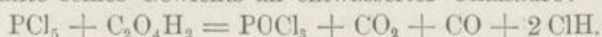
Diese dem flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 analog zusammengesetzte Verbindung wird dargestellt, indem man die berechneten Mengen gelben Phosphors und Jod in Schwefelkohlenstoff löst und mit einander mischt. Durch Verdunsten des Lösungsmittels oder Abkühlen desselben auf 0° erhält man das Phosphordijodid in hellorangerothern langen Säulen; Schmp. ca. 110° . Durch Wasser wird das Jodid zu phosphoriger Säure, JH und Phosphor zersetzt.

Phosphortrijodid, PJ_3 .

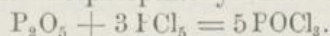
Das Trijodid wird ganz wie die vorige Verbindung erhalten und scheidet sich beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs und guter Abkühlung in rothen bei 55° schmelzenden Krystallen aus, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden können und auch mit Wasser sofort zerfallen.

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

Dieser 1847 von Wurtz entdeckte Körper bildet sich aus Phosphortrichlorid durch Sauerstoffaufnahme beim Erhitzen in Luft oder Sauerstoff und aus dem Phosphorpentachlorid (s. o.) bei Aufnahme von 1 Mol. Wasser. Zur Darstellung destillirt man Phosphorpentachlorid mit der Hälfte seines Gewichts an entwässerter Oxalsäure:



Oder man erhitzt Phosphoroxoxyd mit Phosphorpentachlorid:



Das so oder mit Hilfe ähnlicher Zersetzungen gewonnene Phosphoroxychlorid ist eine leichtbewegliche wasserhelle Flüssigkeit, die beim starken Abkühlen zu einer bei -1.5° wieder schmelzenden Krystallmasse erstarrt und bei 107.5° unzersetzt siedet. Specifisches Gewicht bei $0^\circ = 1.712$. An der Luft raucht es stark und mit Wasser geht es unter lebhafter Reaction in Phosphorsäure über.

Wie das Phosphoroxychlorid als Chlorid der Phosphorsäure aufzufassen ist, hat man auch ein bei $210-215^\circ$ nicht unzersetzt siedendes Pyrophosphoryltrichlorid und ein dickflüssiges Metaphosphorylchlorid PO_2Cl erhalten. Das Phosphoroxybromid $POBr_3$ bildet eine grossblättrige Krystallmasse, Smp. 46° , Sdp. 195° . Phosphoroxybromochlorid $POBr_2Cl$ schmilzt bei 11° und siedet bei 136° .

Phosphoroxyluorid, $POFl_3$, durch Verpuffung von PFl_3 mit Sauerstoff; bei -50° flüssig; gibt mit Wasser sofort Phosphorsäure.

Phosphortricyanid $P(CN)_3$ erhält man in farblosen Prismen aus Phosphortrichlorid und Cyansilber. Smp. 200° . In indifferentem Gas sublimirbar. Leicht oxydirbar. Gibt mit Wasser PO_3H_3 und $3CNH$.

Stickstoffverbindungen des Phosphors.

Phosphorstickstoffchlorid $P_3N_3(Cl)_6$ bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid (empirisch: $PCl_5 + NH_3 = PNCl_2 + 3ClH$) oder wenn man ein Gemisch von PCl_5 mit dem doppelten Gewichte Salmiak destillirt. Ausbeute gering. Durchsichtige, sechsseitige, rhombische Tafeln. Smp. 114° . Sdp. 250° . Raucht an der Luft.

Phospham $P_3N_3(NH)_3$ wird bei erschöpfender Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid und Verflüchtigung des Salmiaks bei Luftabschluss aus zunächst-entstandnem Phosphorstickstoffchlorid erhalten. Weisses, lockeres, in Wasser unlösliches Pulver, welches noch nicht bei Rothglut schmilzt. Gibt mit Wasser und Alkalien bei höherer Temperatur Metaphosphorsäure und Ammoniak.

Bekannt sind auch Verbindungen, welche sich von der Phosphorsäure durch Ersatz der Hydroxyle (OH) durch Amid (NH_2) ableiten lassen z. B. Phosphaminsäure $PO(OH)(NH_2)_2$. In diese Körperklasse gehört wahrscheinlich auch das Phosphorsäureimidoamid oder sogenannte Phosphamid, $PO(NH_2)(NH)$, welches resultirt, wenn man

Phosphorsulfochlorid, PSCl_3 . Aus PCl_3 und S bei 130° im geschlossenen Rohr; am bequemsten bei 150° nach der Gleichung: $\text{P}_2\text{S}_5 + 3\text{PCl}_5 = 5\text{PSCl}_3$. Leicht bewegliches, farbloses, stark die Schleimhäute angreifendes Oel. Siedep. 125° . Specif. Gew. 1.168 bei 0° . Wird durch Wasser langsam zersetzt.

Phosphorsulfobromid, PSBr_3 . Man löst am besten gleiche Theile Schwefel und Phosphor für sich in CS_2 auf und lässt zu der Mischung 8 Theile Brom zufließen. Gelbe reguläre Octaeder, Schmp. 38° , die durch Wasser nur langsam zersetzt werden.

13. Arsen.

As = 75.1.

Das Arsen gehört zu den in der Natur sehr verbreiteten Elementen. Gediegen findet es sich als sogenannter Scherbenkobalt, gewöhnlich in feinkörnigen Massen mit nierenförmiger, durch Suboxyd geschwärzter Oberfläche, seltener in hexagonal rhomboedrischen Krystallen. Die natürlich vorkommenden Sulfide des Arsens, Realgar, AsS und Auripigment, As_2S_3 , waren schon im Alterthum bekannt und wurden von den Schriftstellern ohne besondere Unterscheidung als *ἀρσενικόν* bezeichnet. Häufiger noch trifft man Arsen in Verbindung mit Metallen, besonders als Arseneisen, FeAs_2 , Arsennickel, NiAs_2 , Speiskobalt, $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_2$. Dabei können sich eigenthümlicherweise die sonst so verschiedenen Elemente Schwefel und Arsen in wechselnden Verhältnissen ohne Aenderung der Krystallform ersetzen, ganz so, wie dies etwa die untereinander sehr ähnlichen Metalle Co, Ni, und Fe im Speiskobalt (s. o.) thun, z. B. im Arsenkies, $\text{Fe}(\text{S}, \text{As})_2$, Kobaltglanz, $(\text{Co}, \text{Fe})(\text{S}, \text{As})_2$. Kleine Mengen von Arsen findet man in vielen Mineralien, namentlich auch in allen Schwefelkiesen, aus denen es in die Schwefelsäure und in die Präparate, für deren Darstellung letztere dient, übergeht. Arsen ist auch in den meisten Mineralquellen und im Meerwasser spurenweise aufgefunden worden.

Der weisse Arsenik, Arsentrionyd As_2O_3 , der als Mineral sowohl in regulären (Arsenikblüthe oder Arsenolith), wie monoclinen Krystallen (Claudetit) auftritt, wurde künstlich zuerst von Geber (8. Jahrhundert) durch Rösten von Schwefelarsen dargestellt. Die Reduction des Arsens zu „metallischem Arsen“ lehrte zuerst Albertus Magnus (13. Jahrhundert). Auch Salze der Arsensäure AsO_4H_3 finden sich, obwohl seltener, in der Natur.

Das Arsen wurde früher aus Arsentrionyd durch Reduction mit Kohle gewonnen; jetzt stellt man es nur noch durch Erhitzen in thönernen Röhren aus Arsenkies dar, welcher in zurückbleibendes Schwefeleisen und übersublimirendes Arsen zerfällt. Zur Reinigung sublimirt man das Arsen nochmals, nachdem man etwas pulverisirte Kohle zugegeben hat. Man erhält es so in stahlgrauen, glänzenden, spitzen Rhomboëdern, die mit Antimon und Tellur gleiche Krystallform aufweisen (isomorph sind) und unter dem Namen Scherbenkobalt (s. o.) auch als Mineral auftreten. Sein spec. Gew. bei 14° ist 5.727. Es ist spröde und lässt sich leicht pulverisiren. Arsen verflüchtigt sich unter gewöhnlichem Druck (sublimirt), ohne sich vorher zu verflüssigen; erhitzt man es aber etwa in

einem zugeschmolzenen Glasrohr, dann schmilzt es unter dem stärkeren Druck seiner eigenen Dämpfe bei ca. 450°. Verflüchtigt man Arsen in einer Glasröhre in einem raschen Wasserstoffstrom, so setzt es sich theilweise krystallinisch, theilweise amorph (oder mikrokrystallinisch) als schwarze glasglänzende Masse oder graues Pulver wieder ab und hat dann das spec. Gew. 4·71; bei 360° geht das amorphe Arsen wieder in krystallisirtes über. Der Dampf des Arsens ist citronengelb und hat bei 560° bis 860° das spec. Gew. 10·6 bis 10·2, woraus folgt, dass das Arsenmolecul, wie dasjenige des Phosphors, aus 4 Atomen besteht: As_4 , wofür sich 10·4 berechnet; bei 1700° nähert sich die Dichte dem Werth für As_2 .

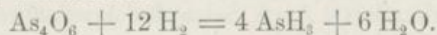
In seinem chemischen Verhalten schliesst sich das Arsen ganz an den Phosphor an, zeigt indessen schon in mehrfacher Hinsicht Annäherung an die Metalle. An der feuchten Luft überzieht sich das Arsen oberflächlich rasch mit einer schwarzen Oxydationsschichte, die man indessen leicht z. B. durch Erwärmen in einem Probirrohr verjagen kann. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich zu weissem Arsen trioxyd, und in Sauerstoffgas verbrennt es zu demselben mit glänzendem Licht. Mit Chlor verbindet es sich gleichfalls unter Feuererscheinung. Salpetersäure und Königswasser oxydiren es höchst energisch zu arseniger Säure und Arsensäure. Mit Metallen wie K, Na, Mg, Cu, Ni lässt sich das Arsen zu Arsenmetallen zusammenschmelzen.

Das Arsen und die meisten seiner Verbindungen sind sehr giftig; weshalb im Hinblick auf seine weite Verbreitung sein scharfer Nachweis für den Chemiker von grossem Interesse ist. Derselbe wird namentlich auch mit Hilfe des gasförmigen Arsenwasserstoffs ausgeführt.

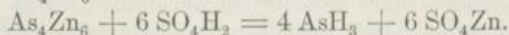
Arsenwasserstoffgas (Arsin), AsH_3 .

Dem gasförmigen Ammoniak NH_3 und dem Phosphin PH_3 entspricht in mehrfacher Hinsicht der Arsenwasserstoff AsH_3 .

Zuerst beobachtete Scheele 1775, dass ein Gemisch von Wasserstoff mit Arsenwasserstoff, wie man es bei der reducirenden Einwirkung von Zink auf Arsensäure erhält, beim Verbrennen Arsenik As_2O_3 absetzt; desgleichen wurde darauf die Bildung des arsenhaltigen Gases beim Zusammenbringen von Zink und verdünnter Schwefelsäure mit weissem Arsenik beobachtet:

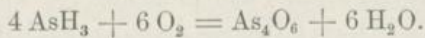


Soubeyran lehrte später die Reindarstellung dieses furchtbaren Gifts aus Arsenzink (aus den Elementen durch Zusammenschmelzen bei Luftabschluss) As_4Zn_6 kennen:



Der Arsenwasserstoff, AsH_3 , ist ein farbloses, selbst bei starker Verdünnung sehr widerlich riechendes Gas, dessen Einathmen Icterus (böartige Gelbsucht) und Tod zur Folge hat. Durch sehr starke Abkühlung condensirt er sich zu einer Flüssigkeit, die bei -55° siedet; bei -120° erstarrt er krystallinisch und schmilzt wieder bei $-113\cdot5^\circ$. In Wasser löst sich etwa das fünffache Volum des Gases; in Lösung wird es durch den Sauerstoff der Luft zersetzt.

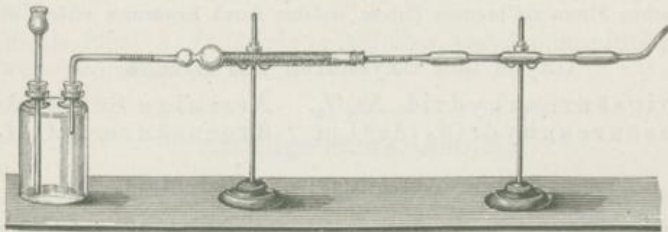
Entzündet, verbrennt der Arsenwasserstoff mit bläulicher Flamme zu Arsentrioxyd:



Auf höhere Temperatur erhitzt, zerfällt er oberhalb 230° in die Elemente: $4 \text{AsH}_3 = \text{As}_4 + 6 \text{H}_2$.

Der Nachweis des Arsenwasserstoffs und dadurch in vielen Fällen auch derjenige des Arsens, lässt sich mit grösster Empfindlichkeit mittelst des Marsh'schen Verfahrens geben. In einer Gasentwickelungsflasche (Fig. 105) übergiesst man reines gekörntes Zink mit etwas Wasser, setzt die auf Arsen zu prüfende Substanz zu, nachdem man sie vorher

Fig. 105.



nöthigenfalls (z. B. aus Arsensulfid) durch Eindampfen mit reiner Salpetersäure auf dem Wasserbad in Arsensäure übergeführt hat (organische Substanzen sind gleichfalls ganz zu zerstören). Sodann giesst man durch die Trichterröhre etwas verdünnte reine Schwefelsäure (1:3 Wasser) zu dem Zink, worauf die alsbald beginnende Wasserstoffentwicklung alle Luft aus dem Apparat verdrängt, während der nascirende Wasserstoff allmählich die Arsensäure oder arsenige Säure in Arsenwasserstoffgas überführt. Zum Trocknen leitet man das Gemisch der entweichenden Gase zunächst durch eine Röhre mit Chlorcalcium und lässt dasselbe hierauf in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase treten, welche in eine feine Spitze ausgezogen ist. Wird die letztere Röhre an einer Stelle durch die Flamme eines Gasbrenners zum Glühen erhitzt, so zersetzt sich der Arsenwasserstoff und das Arsen scheidet sich als braunschwarzer, stark glänzender Anflug vor der Flamme ab (Arsenspiegel). Entzündet man das dem Apparat entströmende Gas, dann verbrennt der Wasserstoff zu Wasser und der Arsenwasserstoff mit graublauer Flamme zu Arsentrioxyd und Wasser; beschränkt man jedoch den Zutritt des Luftsauerstoffs zur Flamme, indem man eine kalte Porzellanschale schräg geneigt in letztere hineinhält, so verbrennt in Folge seiner grösseren Verwandtschaft zum Sauerstoff nur der Wasserstoff, der Arsenwasserstoff wird durch die Hitze dissociirt und das Arsen scheidet sich auf der kalten Porzellanfläche ab (Arsenflecken). In Natriumhypochlorit lösen sich diese braunschwarzen Flecken in Folge von Oxydation auf (Unterscheidung von den ähnlichen Antimonflecken). Zum Nachweis kann man den Arsenwasserstoff auch in eine mässig concentrirte Lösung von Silbernitrat leiten, wodurch er unter Aus-

scheidung von metallischem Silber vollständig zu gelöster arseniger Säure oxydirt wird (Unterschied und Trennung von Antimonwasserstoff).



Die basischen Eigenschaften des Arsins AsH_3 treten noch mehr zurück, wie bei der entsprechenden Phosphorverbindung, so dass man z. B. Salze der Halogenwasserstoffsäuren mit dem Arsin nicht mehr kennt.

Fester Arsenwasserstoff, As_4H_2 .

Ein dem flüssigen P_2H_4 entsprechender As_2H_4 ist nicht bekannt, wohl aber Derivate desselben, die sog. Kakodylverbindungen, z. B. $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$. Dagegen hat man als Analogon des festen P_4H_2 einen festen Arsenwasserstoff As_4H_2 . Derselbe entsteht aus Arsenmetallen, besonders Arsenkalium oder -natrium mit Wasser neben dem gasförmigen AsH_3 , und aus diesem letzteren durch manche oxydirende Substanzen und auch durch den elektrischen Strom als braunes Pulver, welches durch Erwärmen zerlegt wird.

Oxyde und Oxysäuren des Arsens.

Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3 . Arsenige Säure, AsO_3H_3 .
Arsensäureanhydrid, $(\text{As}_2\text{O}_5)_n$. Arsensäure, AsO_4H_3 .

Arsentrioxyd, Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3 .

Diesen Körper, das Verbrennungsproduct des Arsens an der Luft oder in Sauerstoff, dessen Moleculargrösse, mittelst der Dampfdichte, bei ca. 500° zu As_2O_3 bestimmt wurde (Mitscherlich), kennt man schon seit langer Zeit als „weissen Arsenik“. Er wurde auch als „Hüttenrauch“ bezeichnet, weil er beim Rösten von Arsenmetallen als weisser Rauch entweicht, der sich zu einem weissen Pulver verdichtet.

Auf diesem letzteren Wege wird das Arsenigsäureanhydrid im Grossen gewonnen, indem man die Arsenerze (Arsenkies u. s. w.) in Flammöfen röstet und das Product in langen gemauerten Canälen oder Kammern sich absetzen lässt. Der so erhaltene pulverförmige weisse Arsenik („Giftmehl“) wird häufig nochmals in cylindrischen gusseisernen Kesseln sublimirt, wobei man es durch rasche Abkühlung regulär krystallinisch (s. u.), durch langsame Abkühlung aber als durchsichtiges amorphes „Arsenglas“ erhält, welches das spec. Gew. 3.74 hat, und beim Erhitzen schmilzt, bevor es sich verflüchtigt.

Durch längeres Aufbewahren wird dieses Arsenglas undurchsichtig und porzellanartig, indem es in die krystallinische Modification übergeht; die Umwandlung schreitet von der Aussenfläche allmählich nach dem Innern fort, wovon man sich durch Zerschlagen eines Stücks leicht überzeugen kann. Nach dem Auflösen in heissem Wasser, von dem es freilich nur wenig aufgenommen wird, oder besser in heisser Salzsäure scheidet das Arsenigsäureanhydrid sich, ohne in ein Hydrat AsO_3H_3 überzugehen, in farblosen durchsichtigen regulären Oktaedern wieder aus. Interessant ist die im Dunkeln wahrnehmbare starke Lichtentwicklung beim Auskrystallisiren des in Salzsäure gelösten amorphen Arsenglases, die vermuthlich vom Uebergang der amorphen in die krystallisirte Modification herrührt. Die regulär oktaedrische Form ist auch diejenige des natürlich vorkommenden Arsenoliths (Arsenikblüthe).

Das spec. Gew. dieser Krystalle ist 3.69. Zu seiner Lösung braucht das krystallinische Arsenigsäureanhydrid 80 Theile kalten Wassers, während das amorphe sich schon in 25 Theilen löst; Alkohol löst es noch weit weniger. Das krystallisirte Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich ohne zu schmelzen.

Das Arsenigsäureanhydrid findet sich krystallisirt auch in monoclinen Prismen, welche Wöhler zuerst in einem Röstofen für Kobalterze beobachtete. Als Mineral wurde diese Form (Claudetit) in Portugal entdeckt. Man erhält sie durch Auflösen von viel amorphem As_4O_6 in kochender Kalilauge, beim Erkalten.

Schmilzt man Arsenigsäureanhydrid in eine Glasröhre ein und taucht dieselbe in Sand, den man auf 400° erhitzt, so findet man nach dem Erkalten unten Arsenglas, in der Mitte monocline und oben oktaedrische Krystalle.

Kohle führt As_4O_6 leicht in As_2 über, Oxydationsmittel in AsO_3H_3 , Chlorwasserstoffsäure in $AsCl_3$.

Arsenige Säure, AsO_3H_3 .

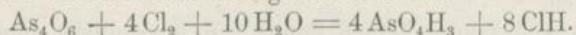
Aus der sauer reagirenden wässrigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids lässt sich arsenige Säure AsO_3H_3 , als Hydrat nicht isoliren, sondern nur das Anhydrid. Dagegen kennt man sehr gut charakterisirte arsenigsaure Salze oder Arsenite von der Formel AsO_3M_x , so das gelbe in Wasser unlösliche Silbersalz AsO_3Ag_3 ; ausserdem gibt es „Metallsalze“, welche einer Hydratform AsO_3H entsprechen, wie AsO_3K , und andere Salze von noch complicirterer Form. Wie die freie arsenige Säure gehen auch die Arsenite, speciell die wasserlöslichen der Alkalien, unter Sauerstoffaufnahme leicht in Arseniate über und werden daher als Reductionsmittel benutzt. Arsenigsäureanhydrid und Arsenite sind sehr giftig; schon wenige Milligramme bewirken Vergiftungssymptome und 0.1 g wirkt meistens tödtlich; als Gegengift benutzt man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat (zu 6 Theilen einer Lösung von normalem Ferrisulfat setzt man 12 Theile Wasser und hierauf eine Mischung von 0.7 Theilen schwach gebrannter Magnesia mit 12 Wasser), welches den Arsenik in unlösliche und unschädliche Form umwandelt; merkwürdigerweise kann der Organismus sich durch Gewöhnung gegen die Wirkung des Gifts bis zu einem gewissen Grade abstumpfen. Tapeten sind mitunter in Folge grüner arsenhaltiger Farben giftig und schaden hauptsächlich durch ihren Staub.

Arsensäureanhydrid, $(As_2O_5)_n$.

Arsensäure (s. u.) gibt bei starkem Erhitzen alles Wasser ab und es bleibt das Anhydrid von der empirischen Formel As_2O_5 zurück. Dasselbe bildet eine weisse Masse (spec. Gew. 3.734), die in Wasser schwer, aber schliesslich sehr reichlich löslich ist, und an feuchter Luft nach einiger Zeit unter Rückbildung von Arsensäure zerfliesst. $2 As_2O_5$ zerfällt bei hoher Temperatur in As_4O_6 und $2 O_2$.

Arsensäure, AsO_3H_2 .

Scheele erhielt 1775 die Arsensäure durch Einleiten von Chlor in ein Gemenge von Wasser mit weissem Arsenik As_4O_6 , ferner durch Behandeln des letzteren mit Königswasser z. B.:



In grösserem Maassstabe wird Arsensäure durch Erwärmen von Arsenik mit starker Salpetersäure dargestellt. Sie bildet durchsichtige, krystallwasserhaltige rhombische Prismen oder Tafeln $2\text{AsO}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, die an feuchter Luft zerfliessen.

Die Arsensäure schmeckt sauer und metallisch; als Gift wirkt sie etwas weniger heftig wie die arsenige Säure, in concentrirter Lösung auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie findet Verwendung in der Farbenindustrie (ältere Fuchsin-darstellung). Die arsensauren Salze oder Arseniate sind isomorph mit den analog zusammengesetzten Phosphaten. Wie letztere geben auch die löslichen Arseniate der Alkalien mit Ammoniak, Salmiak und Magnesiumsulfat (Magnesiamixtur) einen krystallinischen Niederschlag $\text{AsO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$ und mit einer Lösung von Ammoniummolybdat eine gelbe Fällung; dagegen ist das Silberarseniat, AsO_4Ag_3 , dunkelrothbraun. Den sichersten Unterschied für Phosphor und Arsen bietet aber die Fällbarkeit des letzteren durch Schwefelwasserstoff (s. u. Arsensulfide). Um Arsensäure und Arseniate auf trockenem Wege zu Arsen zu reduciren, erhitzt man sie mit Soda und Cyankalium (wobei das Cyanid, CNK, in Cyanat, CNOK, übergeht).

Bei 100° entweicht das Krystallwasser der Arsensäure und es bleibt Orthoarsensäure, $\text{AsO}(\text{OH})_2$, als krystallinisches Pulver zurück; dieses gibt bei 140 – 180° unter Wasserabspaltung ein inneres Anhydrid, Pyroarsensäure, $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4 = \text{AsO}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$, harte glänzende Krystalle, die bei 200° unter plötzlicher Entwicklung von Wasserdampf erweichen und alsdann zu einer farblosen, perlmutterglänzenden Masse von Metaarsensäure, $\text{As}_2\text{O}_5\text{H}_2$, erstarren; in diesen Beziehungen verhält sich mithin die Arsensäure der Phosphorsäure vollkommen ähnlich. Ein Unterschied von der letzteren, deren anhydrische Formen auch in wässriger Lösung existiren können, ist jedoch der, dass die Hydratformen der Arsensäure sich in Wasser unter Erhitzung zu gewöhnlicher (Ortho-) Arsensäure lösen.

Als dreibasische Säure bildet die Arsensäure drei Reihen von Salzen; von den normalen sind nur diejenigen der Alkalien in Wasser löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen geht das einfach saure Natriumarseniat, $\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H}$, in Natriumpyroarseniat, $\text{As}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, über, und das zweifach saure Natriumarseniat AsO_4NaH_2 liefert Natriummetarseniat, AsO_3Na ; wie die Hydrate existiren diese Salze nur im festen Zustande und gehen mit Wasser sofort wieder in die betreffenden Orthoarseniate über.

Halogenverbindungen des Arsens.

Arsentrifluorid, AsF_3 . Aus CaF_2 , SO_4H_2 und As_4O_6 . Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, von sehr giftigen Eigenschaften. Erstarrt bei -8.5° zu einer Krystallmasse. Sdp. 63° . Specif. Gew. 2.73.

Arsenpentafluorid, AsF_5 . Nur in Form von Doppelverbindungen bekannt, die sich beim Auflösen von Kaliumarseniat in Fluorwasserstoff bilden, z. B. $\text{AsF}_5 + 2\text{FK} + \text{H}_2\text{O}$.

Arsenrichlorid, AsCl_3 . Arsen verbindet sich selbst bei einem Chlorüberschuss nur mit 3 Cl zu AsCl_3 , welches so dargestellt und durch Rectificiren über Arsen gereinigt wird. Der mehr metallische Charakter des Arsens gegenüber dem Phosphor zeigt sich jedoch auch darin, dass man Arsenrichlorid schon beim Kochen von Arsenigsäureanhydrid mit starker wässriger Salzsäure erhält ($\text{As}_2\text{O}_3 + 12 \text{ClH} = 4 \text{AsCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$); am bequemsten gewinnt man es, indem man zu einer Mischung von 4 Theilen weissem Arsenik mit 10 Theilen Schwefelsäure, in einer tubulirten, mit gut gekühlter Vorlage verbundenen Retorte, nach und nach durch vorherige Schmelzung entwässertes Chlornatrium zufügt. Arsenrichlorid bildet eine farblose, ölige, an feuchter Luft rauchende, sehr giftige Flüssigkeit. Von überschüssigem Chlor frei, erstarrt es bereits bei -18° zu weissen glänzenden Nadeln; es siedet bei 134° . Spec. Gew. 2.205 bei 0° . — Mit wenig Wasser geht es in Arsenhydroxychlorid $\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (kleine Krystallnadeln) über, durch mehr Wasser wird es in Salzsäure und schwer lösliche Arsenigsäureanhydrid zerlegt, welches letzteres sich theilweise als krystallinisches Pulver am Boden absetzt:



trotzdem verflüchtigt sich Arsenrichlorid als solches beim Kochen mit einer selbst sehr verdünnten Salzsäure.

Arsentribromid, AsBr_3 . Direct aus den Componenten. Farblose, zerfliessliche und durch Wasser zersetzliche Krystalle. Smp. ca. 20° ; Sdp. 220° ; specif. Gew. 3.66.

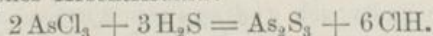
Arsendijodid, As_2J_4 . Entsteht am leichtesten beim 8stündigen Erhitzen von 1 Theil Arsen mit 2 Theilen Jod auf 230° . Dunkelrothe krystallinische Masse. Beim Erhitzen gibt $3 \text{AsJ}_2 = \text{As} + 2 \text{AsJ}_3$.

Arsentrijodid, AsJ_3 . Aus berechneten Mengen der Bestandtheile in CS_2 -Lösung. Rothe, glänzende hexagonale Tafeln. Sublimirbar.

Schwefelverbindungen des Arsens.

Arsendisulfid, As_2S_2 . Kommt natürlich unter der Benennung Realgar in rubinrothen, monoclinen Prismen von spec. Gew. 3.6 vor. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in Röhrenöfen als „Arsenrubin“ oder „Rothglas“ (ältere Malerfarbe; es wird mit 12 Theilen NO_3K und 3.5 Theilen Schwefel zum indischen Weissfeuer benutzt).

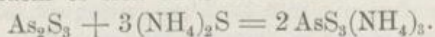
Arsentrisulfid, As_2S_3 . Das in kurzen rhombischen Säulen auftretende gelbe Auripigment, vom spec. Gew. 3.5 ist ein mineralisches Vorkommen des Arsentrisulfids. Man kann dieses auf trockenem Wege wie in wässriger Lösung darstellen. Aus den mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösungen des Arsenigsäureanhydrids fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff citronengelbes, in Wasser und Salzsäure unlösliches amorphes Arsentrisulfid:



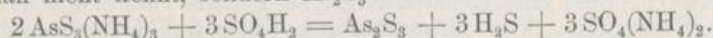
Man erhält das Trisulfid aus den Lösungen der Arsensäure erst, nachdem man durch schweflige Säure die Reduction derselben zu arseniger Säure bewirkt hat. H_2S reducirt in der Kälte nur äusserst langsam, etwas besser bei $60-70^\circ$, ohne Ueberschuss und bei möglicher Abwesenheit von Salzsäure angewendet. Jedoch gelingt es nicht,

die Arsensäure vollständig zu reduciren, so dass der aus Arsensäure mit H_2S erhaltene Niederschlag ein Gemisch von As_2S_3 , S_2 und As_2S_5 ist. Unter Umständen erhält man so wohl reines As_2S_5 (s. d.), dagegen niemals von diesem freies As_2S_3 . — Das Arsentrisulfid schmilzt zu einer rothgelben Flüssigkeit, die bei etwa 700° sich unzersetzt verflüchtigt.

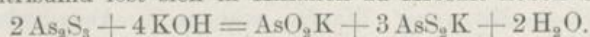
Gegenüber Schwefelalkalien verhält sich das Arsentrisulfid wie ein Säureanhydrid, indem es sich zu Sulfarseniten auflöst:



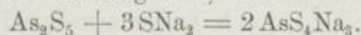
Auf Säurezusatz fällt aus solchen Lösungen nicht sulfarsenige Säure, die man nicht kennt, sondern As_2S_3 :



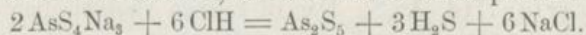
Arsentrisulfid löst sich in Alkalien zu Arsenit neben Sulfarsenit:



Arsenpentasulfid, As_2S_5 . Sättigt man eine mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung von Arsensäure oder arsensaurem Alkali in luftfreiem Wasser mit Schwefelwasserstoff und erwärmt bei Luftabschluss (in verstopfter Flasche) 1 Stunde im Wasserbad, so erhält man Arsenpentasulfid. Zunächst gibt der Schwefelwasserstoff mit Arsensäure Sulfoxyarsensäure: $\text{AsO}_4\text{H}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{AsO}_3\text{SH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, welche in's Pentasulfid übergeht, wenn die Lösung mit H_2S gesättigt gehalten wird: $2\text{AsO}_3\text{SH}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$. Findet dagegen ein Theil der Sulfoxyarsensäure Gelegenheit, sich zu zerlegen: $2\text{AsO}_3\text{SH}_3 = \text{As}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, dann ist dem Niederschlag Schwefel und As_2S_3 beigemengt (s. o). Durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile gewinnt man auch As_2S_5 . Es ist hellgelb, leicht schmelzbar und sublimirt bei Luftabschluss ohne Zersetzung. In Alkalien und Schwefelalkalien ist Arsenpentasulfid leicht löslich; mit den letzteren ebenso beim Sättigen von Alkaliarseniat mit Schwefelwasserstoff bilden sich Thioarseniate, von welchen besonders diejenigen mit Alkalimetallen gut krystallisirbar und beständig sind, z. B.



Thioarseniate entstehen auch aus As_2S_3 und Polysulfiden, wie z. B. Mehrfachschwefelammonium. Setzt man zu der verdünnten Lösung von Natriumthioarseniat Salzsäure, so fällt wieder Arsenpentasulfid aus:



14. Antimon.

Sb = 119.9.

In der Natur findet sich gediegenes Antimon (lat. Stibium) nur an vereinzelten Orten in rhomboedrischen Krystallen; sein Hauptvorkommen ist das Grauspiessglanzerz (auch Antimonglanz oder Stibnit) = Schwefelantimon, Sb_2S_3 , welches bereits im Alterthum bekannt war und schon damals das Ausgangsmaterial für reines Antimon wie für die Darstellung und Untersuchung der Antimonverbindungen gebildet hat. Ausserdem aber finden sich schwefelhaltige Anti-

monerze in grosser Zahl und von sehr mannigfaltiger Zusammensetzung. Antimonoxyd, (Sb_2O_3) trifft man als rhombische Antimonblüthe und als regulär oktaedrischen Senarmonit.

Das Antimon weist zwar noch eine vollständige Analogie mit Phosphor und Arsen auf, doch tritt der metallische Charakter deutlicher wie beim Arsen zu Tage, so dass beispielsweise das Antimonoxyd, Sb_2O_3 , mehr das chemische Verhalten eines basischen, als eines sauren Oxyds zeigt. Sieht man von der Sprödigkeit des Antimons ab, welche es zu pulverisiren gestattet, so hat dasselbe in seinen auffälligsten physikalischen Eigenschaften eine durchaus metallische Beschaffenheit.

Zur Gewinnung des Antimons aus Grauspiessglanz wird das leichtflüssige Schwefelantimon, wenn nöthig zunächst durch Ausschmelzen in durchlöchernten Thontöpfen von beigemengter Gangart getrennt und hierauf entschwefelt durch Erhitzen mit metallischem Eisen (dem man zur späteren leichteren Trennung des Schwefeleisens von dem gebildeten „Antimonkönig“ oder „Regulus“ Natriumsulfat und Kohle beifügt): $2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 6 \text{Fe} = \text{Sb}_4 + 6 \text{FeS}$. Man kann auch das Antimonerz im Flammofen bei dunkler Rothglut rösten, wobei fast aller Schwefel entweicht: $2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 9 \text{O}_2 = 2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + 5 \text{SO}_2$, und hierauf die gebildeten Antimonoxyde durch Kohle reduciren. Um das rohe Antimon von fremden Metallen wie Eisen, Kupfer, Blei zu befreien, schmilzt man es mit wenig Schwefelantimon, so dass die Beimengungen geschwefelt werden und in die aufschwimmende Schlacke gehen. Ein Kennzeichen für die Reinheit des Antimons ist dessen strählig-krystallinische Oberfläche, deren Auftreten durch einen Bleigehalt verhindert wird. Reines, vollkommen arsenfreies Antimon erhält man durch Reduction von Natriummetantimoniat SbO_3Na .

Das Antimon ist weiss und silberglänzend; es krystallisirt in stumpfen, würfelförmlichen Rhomboedern (mit Winkeln von $87^\circ 35'$), und besitzt, wenn es langsam aus dem geschmolzenen Zustande in den festen überging, ein grosskrystallinisches Gefüge. Es ist sehr spröde und lässt sich leicht pulverisiren. Sein specif. Gewicht ist 6.7—6.8. Bei 430° schmilzt es und destillirt in einer Wasserstoffatmosphäre (oberhalb 1300°). Reines Antimon ändert sich an der Luft kaum; bei starkem Erhitzen wird es jedoch oxydirt und verbrennt mit blauweisser Flamme zu Antimonoxyd. Erst in der Glühhitze zerlegt es den Wasserdampf unter Entwicklung von Wasserstoff. Wie Phosphor und Arsen verbindet es sich direct mit Chlor, in feingepulvertem Zustande unter Feuererscheinung. In Königswasser löst es sich unter Bildung von Chlorid, während Salpetersäure je nach der Concentration und Temperatur in Antimonoxyd oder Antimonsäure überführt. Wegen seiner Härte findet es Verwendung zu Legirungen (mit Zinn als Britanniametall, mit Blei als Lettermetall).

Antimonwasserstoffgas (Stibin), SbH_3 .

Dieses Gas ist bisher nicht rein, sondern nur gemischt mit einer überwiegenden Menge Wasserstoff erhalten worden. Es bildet sich bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf eine lösliche Antimonver-

hende Dissociation solcher für gewöhnlich wahrscheinlich vorhandenen Molecüle erfolgt. Bei diesen hohen Temperaturgraden tritt übrigens auch für das bei 1000° noch beständige Arsenmolecül As_4 und ebenso für den Phosphor P_4 bereits weiterer Zerfall ein.

Beim Verbrennen von Antimon an der Luft, durch Glühen in einem grossen, behufs besseren Luftzutritts schief gelegten Tiegel, verdichtet sich das gebildete Oxyd an den kälteren Tiegelstellen zu weissen, rhombischen Krystallnadeln, während beim Sublimiren des Antimonoxyds in dunkler Rothglut sich Oktaeder bilden. Unreines Oxyd bildet sich beim Oxydiren von Antimon mit verdünnter, nicht überschüssiger Salpetersäure. Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt und verflüchtigt sich bei noch höherer Temperatur. Aus seinen Salzen, wie $SbCl_3$, erhält man es durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, oder durch Einwirkung von verdünnter siedender Sodalösung: $4SbCl_3 + 6CO_3Na_2 = Sb_4O_6 + 12NaCl + 6CO_2$.

Setzt man zu einer Lösung von Antimonchlorid, $SbCl_3$, in der Kälte Sodalösung, so bekommt man einen weissen, amorphen Niederschlag von wasserhaltigem Antimonyloxydhydrat, $SbO.OH$ (welches beim Aufkochen der Lösung wie vorstehend Oxyd gibt); dieses Hydroxyd ist eine nur sehr schwache Säure, die metantimonige Säure, von deren Salzen nur dasjenige des Natrons, $SbO_2Na + 3H_2O$, Natriummetantimonit, in glänzenden, in Wasser schwer löslichen rhombischen Oktaedern krystallisirt erhalten worden ist.

Mit Säuren bildet das Antimonoxyd Salze, die man entweder von dem Antimonyhydroxyd $SbO.OH$ oder von dem normalen Hydrat $Sb(OH)_3$ ableiten kann. Von dem normalen Hydrat deriviren die Halogenverbindungen, wie Antimontrichlorid, $SbCl_3$ (s. d.); ferner Salze von Oxyssäuren, wie z. B. $Sb(NO_3)_3$ oder: $Sb_2(SO_4)_3$ Antimontrisulfat, das sich beim Abdampfen der Lösung von Antimonoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure in langen, seidenglänzenden Nadeln ausscheidet; an trockener Luft nicht veränderlich, wird es durch Wasser zersetzt und gibt beim Glühen $3SO_3$ ab.

Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5 .

Dieses Anhydrid wird durch Oxydation des Antimons mit rauchender Salpetersäure und vorsichtiges Verjagen der letzteren erhalten. Hellgelbes Pulver vom spec. Gewichte 5.6, fast unlöslich in Wasser, röthet aber Lakmuspapier. In concentrirter Salzsäure nur langsam auflöslich; verflüchtigt sich beim Erhitzen mit Salmiak; geht beim Glühen in Tetroxyd über.

Antimonsäure, SbO_4H_3 .

Das Kalisalz SbO_5K (metantimonsaures Kali) bildet sich beim Schmelzen von 1 Theil Antimon und 4 Theilen salpetersaurem Kali als ein in Wasser fast unlösliches, weisses Pulver; beim Kochen mit Wasser wird es jedoch allmählich aufgenommen, indem sich Wasser H_2O hinzudirt. Aus dieser Lösung von SbO_4KH_2 wird durch Salpetersäure die Antimonsäure SbO_4H_3 abgeschieden. Nach neueren Angaben kommt

der über Schwefelsäure getrockneten Antimonsäure stets die Formel SbO_4H_3 zu. Beim Erhitzen auf 180° geht dieselbe in SbO_3H , bei 280° in Antimonsäureanhydrid und beim Glühen in Tetroxyd über. — Aus obigem Kalisalz erhält man durch Schmelzen mit KOH , Auflösen der Schmelze und Eindunsten des Salzes $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{K}_4$; in Wasser löst sich dasselbe unter Abspaltung von 2KOH zu $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; aus dessen Lösung fällt mit Natronsalzen ein in kaltem Wasser fast ganz unlösliches körnig krystallinisches Natronsalz, saures Pyroantimoniat $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reaction auf Natron). Die meisten antimonsauren Salze, mit Ausnahme besonders der obigen Kaliumsalze und einer in der Kälte bereiteten frischen Lösung des Kaliumpyrantimoniats (welche allmählich in SbO_4KH_2 übergeht) lassen sich am einfachsten als Salze der Orthoantimonsäure SbO_4H_3 betrachten, in welcher nur ein Wasserstoffatom leicht durch Metalle ersetzbar ist.

Sogenanntes Antimontetroxyd, Sb_4O_6 .

Dieser Körper bildet sich sowohl beim Glühen der Antimonsäure wie des Antimonsäureanhydrids unter Sauerstoffaustritt und umgekehrt aus dem Antimonoxyd beim Glühen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme. Am leichtesten erhält man ihn durch Oxydiren von Antimon oder Schwefelantimon mit rauchender Salpetersäure und starkes Glühen des Abdampfrückstandes. Das Antimontetroxyd wird gewöhnlich Sb_2O_4 formulirt; da es sich aber in vielen Stücken wie eine Verbindung der beiden anderen Oxyde verhält, weshalb es auch antimonsaures Antimonoxyd genannt wird, ist diese Molecularformel jedenfalls zu klein und schreibt man es bis auf Weiteres richtiger mindestens $\text{Sb}_4\text{O}_6 = \text{Sb}_4\text{O}_5 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$. Antimontetroxyd färbt sich beim Erhitzen vorübergehend gelb und geht erst oberhalb 1000° in Sb_4O_6 und O_2 über; es löst sich in Säuren nur schwierig auf. Beim Auflösen in jodkaliumhaltiger Salzsäure scheidet es Jod ab, das durch CS_2 aufgenommen wird, durch welche Reaction es sich von dem Antimonoxyd unterscheidet, während das Antimonsäureanhydrid sich ebenso verhält. Schmilzt man mit Kalihydrat und laugt die Schmelze nach dem Erkalten mit kaltem Wasser aus, so erhält man sogenanntes Kaliumhypoantimoniat, $\text{Sb}_4\text{O}_{10}\text{K}_4$, das nur in heissem Wasser löslich ist.

Halogenverbindungen des Antimons.

Antimontrifluorid, SbF_3 . Beim Einengen einer Lösung von Antimonoxyd in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure, in rhombischen Krystallen. Zerfliesslich; wird durch Eindampfen mit Wasser zersetzt. Gibt mit Alkalifluoriden Doppelsalze.

Antimonpentafluorid, SbF_5 . Aus Antimonsäure und conc. HF als gummiartige Masse. Wird durch Erhitzen zersetzt.

Antimontrichlorid, SbCl_3 . Durch Erhitzen von Antimon in einer Retorte im langsamen Chlorstrom und Rectificiren des Destillats über gepulvertem Antimon. Noch bequemer durch Destilliren einer Lösung von Schwefelantimon in conc. Salzsäure. Farblose, blättrige Krystallmasse von butterartiger Consistenz und daher auch Antimonbutter genannt. Aus Schwefelkohlenstoff in glänzenden rhombischen Krystallen

Smp. 73°; Siedep. 223·5°; specif. Gew. bei 26° = 3·064. Zerfliesslich. In starker Salzsäure und in kaltem Alkohol unzersetzt löslich. — Durch die dreifache Menge heissen Wassers wird es sofort unter Abscheidung von „Algarotpulver“ $Sb_4O_5Cl_2 = Sb_2O_3 \cdot 2SbOCl$ zerlegt; die andert-halb-fache Wassermenge führt das Trichlorid nur in monoclin krystallisirendes Antimonoxychlorid, $SbOCl$, über; Kochen mit wiederholt erneuertem Wasser verwandelt dagegen das Algarotpulver zuletzt in Antimonoxyd Sb_4O_6 . — Mit vielen Metallechloriden vereinigt sich $SbCl_3$ zu schön krystallisirenden Verbindungen, wie $SbCl_3 \cdot 3KCl$.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$. Entsteht durch Vereinigung von gepulvertem Antimon mit Chlor unter Feuererscheinung, sowie beim Sättigen des geschmolzenen Trichlorids mit Chlor. Gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nadelförmig krystallinisch erstarrt und dann bei -6° wieder schmilzt. Sie ist nur im stark luftverdünnten Raume unzersetzt flüchtig und siedet unter 22 mm Druck bei 79° (das Trichlorid siedet unter 22 mm erst bei 113·5°, womit auch dessen höherer Schmelzpunkt im Einklang steht). In Folge seines leichten Zerfalls in Trichlorid und Chlor wirkt es auf manche Substanzen wie freies Chlor ein, wovon man häufig Anwendung macht. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und geht in eine weisse Krystallmasse über; mit der berechneten Menge Wasser bei 0° gemischt, bildet es ein krystallinisches Hydrat $SbCl_5 + H_2O$, Smp. ca. 90°. — Auch das Antimonpentachlorid gibt gut krystallisirende Doppelverbindungen mit vielen Substanzen z. B. $SbCl_5 + 6CNH_3$, $SbCl_5 + 6NH_3$, $SbCl_5 + SCl_4$ u. s. w.

Antimontribromid, $SbBr_3$. Farblose, rhombische Oktaeder; Smp. ca. 94°; Sdp. 275·4°. Wird durch Wasser sofort zerlegt.

Antimontrijodid, SbJ_3 . Unter Erwärmung aus den Bestandtheilen. Trimorph. Aus CS_2 in rothen, hexagonalen Krystallen, die bei 171° schmelzen und bei etwa 430° sieden; durch langsame Sublimation bei 100° erhält man gelbgrüne rhombische Krystalle, welche bei 110° wieder in die rothe Modification übergehen. Eine dritte monocline rothe Modification scheidet sich aus einer belichteten Lösung in CS_2 ab.

Antimonpentajodid, SbJ_5 . Dunkelbraune Krystallmasse. Smp. 79°. Leicht dissociirbar. Die Brom- und Jodverbindungen des Antimons erleiden durch Wasser ähnliche Zersetzungen wie die Chloride.

Schwefelverbindungen des Antimons.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 . Das wichtigste der Antimonerze, das schon genannte Grauspiessglanzerz (Antimonglanz, Stibnit) hat diese Zusammensetzung; es kommt sehr verbreitet und mitunter auch in grossen Massen vor, welche aus dunkelgrauen, weichen, faserig krystallinischen Aggregaten oder aus langsäulenförmigen, vertical gestreiften Krystallen vom spec. Gew. 4·7 bestehen. Es dient dieses leicht schmelzbare Mineral zur Darstellung des Antimons (s. o.), für Weissfeuer in der Feuerwerkerei, für Sicherheitszündhölzer u. a.

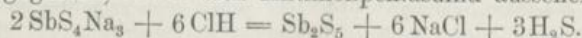
Antimontrisulfid geht in eine rothe Modification über, wenn man es bei Luftabschluss in Kalilauge löst, die filtrirte heisse Lösung mit Schwefelsäure wieder fällt, den Niederschlag mit Wasser wäscht und zur Beseitigung von entstandenen Antimonoxyd mit Weinsäure auszieht: das so erhaltene Präparat („Kermes“) hat bei 100° getrocknet

die Zusammensetzung Sb_2S_3 und bildet ein rothbraunes, lockeres und weiches Pulver, welches sich in Salzsäure und Alkalien weit leichter löst, als die krystallisirte Form. Aus letzterer erhält man die rothbraune Modification auch beim Schmelzen und Eingiessen der Schmelze in Wasser. Sie hat das spec. Gew. 4.15. Durch Schmelzen für sich und langsames Erstarrenlassen geht sie wieder in die krystallinische Form über.

Bei Fällung einer $SbCl_3$ -Lösung in nicht allzu starker Salzsäure erhält man einen orangeröthen Niederschlag von Sb_2S_3 . Umgekehrt wird Sb_2S_3 durch starke Salzsäure unter Entwicklung von H_2S (der gar keinen freien Wasserstoff enthält) wieder aufgelöst.

Sb_2S_3 verhält sich wie ein Säureanhydrid, indem es sich mit Metallsulfiden zu Thioantimoniten verbindet (ganz wie das Schwefelarsen). Die Salze der Alkalien z. B. SbS_3Na_3 , sind in Wasser löslich, und fällt auf Säurezusatz das Sulfid wieder aus ihrer Lösung aus; die Thioantimonite vieler Schwermetalle finden sich als Antimonerze vor. Das Rothspiessglanz erz hat die Zusammensetzung eines Antimonoxysulfids Sb_2S_3O ; die Verbindung entsteht beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Sb_2S_3 und dient als rothe Farbe.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 . Kocht man Sb_2S_3 , S_2 , $3NaOH$ zusammen mit Wasser, so krystallisirt aus der filtrirten Lösung das sog. Schlippe'sche Salz oder Natriumthioantimoniat, $SbS_4Na_3 + 9H_2O$ in grossen, schwach gelb gefärbten Tetraedern, die bei 15^0 in 3 Theilen Wasser löslich sind, aber durch Alkohol aus der Lösung gefällt werden; an der Luft zersetzen sie sich langsam. Die Lösung dieses Thioantimoniats (1 Theil) im sechsfachen Gewichte Wasser wird unter Umrühren langsam in eine gut gekühlte Mischung von 0.33 Schwefelsäure in 10 Wasser eingegossen, wobei sich Antimonpentasulfid ausscheidet:



Oder: man fällt eine weinsaure Lösung von $SbCl_5$ mit H_2S . Der „Goldschwefel“, wie man das Pentasulfid auch nennt, bildet ein orange-rothes Pulver, das sich leicht in wässrigen Alkalien und deren Sulfiden auflöst. Bei Luftabschluss erhitzt, zerfällt das Antimonpentasulfid ($Sb_2S_5 = Sb_2S_3 + S_2$); ebenso löst es sich in Salzsäure zu Trichlorid auf ($Sb_2S_5 + 6ClH = 2SbCl_3 + 3H_2S + 2S$).

Der früher zu Heilzwecken sehr viel benutzte Goldschwefel dient jetzt hauptsächlich noch zum Rothfärben des vulcanisirten Kautschuks.

15. Wismuth.

Bi = 208.9.

Das Wismuth (Bismuthum) ist seit dem 15. Jahrhundert bekannt, wo es wegen seiner Eigenschaften neben Zinn und Blei gestellt wurde. Seiner ganzen Beschaffenheit und seinem chemischen Verhalten nach gehört das spröde, die Wärme nur sehr mässig leitende Element noch in die Gruppe des P_4 , As_4 und Sb_4 , der es auch durch seine Stellung im periodischen System zugewiesen wird. Jedoch tritt für das

stark glänzende, sich leicht mit anderen Metallen legirende Wismuth das metallische Verhalten noch mehr in den Vordergrund, wie für Arsen und Antimon. Das Wismuthoxyd Bi_2O_3 besitzt ausgesprochen basischen Charakter, obwohl in den Salzen die metalloide Seite des Elements mitunter zur Geltung kommt, so in der Zerlegbarkeit des Chlorids BiCl_3 durch Wasser; das Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 ist ein nur sehr schwach säurebildendes Oxyd und gibt mit den Alkalien recht unbeständige Salze, nähert sich in seinen Eigenschaften dagegen schon den Metallperoxyden, namentlich dem Bleiperoxyd.

Das Wismuth ist ein in der Natur nicht reichlich vorhandenes Element; das gediegene rhomboedrische Wismuth mit 90—99 Proc. Metall ist das einzige Mineral, aus welchem das metallische Wismuth in grösserem, freilich begrenztem Maasse gewonnen wird, hauptsächlich in Sachsen. Von geringerer Bedeutung sind Wismuthoker Bi_2O_2 , Wismuthglanz Bi_2S_3 u. s. f.; ferner Hüttenproducte.

Früher wurde das Wismuth durch „Absagerung“ gereinigt, indem man es durch Schmelzen in geeigneten Röhren von seinen Beimengungen trennte. Neuerdings pflegt man vortheilhafter auf den sächsischen Blaufarbenwerken die Wismutherze zu rösten und sie dann unter Zusatz von Kohle (zur Reduction), Eisen (zur Entschwefelung) und Schlacke (zur Aufnahme der Gangart) zu schmelzen. Man erhält hierbei eine obere Schicht von wenig Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Silber, mit Schwefel und mit Arsen, welche zugleich mit der aufschwimmenden Schlacke erstarrt, während die untere Schicht von specifisch schwerem, leicht schmelzbarem metallischen Wismuth noch flüssig bleibt und abgelassen werden kann. Durch nochmaliges vorsichtiges Umschmelzen auf einer geeigneten Eisenplatte wird das rohe Wismuth von dem Rest der obigen Verunreinigungen befreit und fliesst fast rein in vorgestellte eiserne Formen, wo es erstarrt. Die vollständige Reinigung geschieht entweder durch Oxydation der Beimengungen mittelst Schmelzen mit Salpeter, mit Soda und Kaliumchlorat und dgl., oder auf nassem Wege, indem man die salpetersaure Lösung des Wismuths mit Wasser fällt, und das $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ durch Kohle reducirt. Jahresproduction ca. 25—30000 kg.

Das reine Wismuth ist ein stark glänzendes, röthlich weisses und in der Kälte sehr sprödes Metall, von Antimon sich namentlich durch seinen röthlichen Schein auszeichnend. Das spec. Gew. des rhomboedrischen Wismuths ist 9.8; der Schmelzpunkt liegt bei 268° ; Verflüchtigung findet erst gegen 1600° statt und kann man das Wismuth in einer Wasserstoffatmosphäre destilliren. Lässt man eine grössere Menge geschmolzenen Wismuths (spec. Gew. 10.05 bei 270°) theilweise erstarren, was wie beim Wasser unter beträchtlicher Volumvergrösserung erfolgt, und durchsticht die festgewordene Decke, so dass der flüssige Kern ausfliesst, dann erhält man grosse würfelförmliche stumpfe Rhomboeder, die sich mit einer äusserst dünnen bunten Oxydationsschicht überziehen. Wismuth leitet die Wärme schlechter als alle eigentlichen „Metalle“.

Von Salzsäure wird es nicht gelöst, von Schwefelsäure erst beim Erwärmen in Wismuthsulfat, von Salpetersäure schon in der Kälte mit Leichtigkeit in Wismuthnitrat umgewandelt.

Wismuth dient zur Darstellung leichtflüssiger Legirungen (sog. Rose'sches Metall, Wood'sches Metall), pharmaceutischer Präparate (des Magisterium Bismuthi); auch reine Wismuthsalze wirken mitunter giftig.

Eine Verbindung des Wismuths mit Wasserstoff hat nicht erhalten werden können, wie überhaupt Elemente mit vorwiegend metallischem Charakter keine flüchtigen Wasserstoffverbindungen zu liefern vermögen.

Sauerstoffverbindungen des Wismuths.

Eingehender untersucht sind das basische Wismuthoxyd Bi_2O_3 und das säureanhydridartige Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 ; auch über ein Wismuthtetraoxyd Bi_2O_4 oder Bi_4O_8 (s. u.) liegen Angaben vor.

Wismuthtrioxyd, Bi_2O_3 oder Bi_4O_6 .

Wird in der Natur als gelbgraues Pulver oder in derben Massen (Wismuthocker) vorgefunden und künstlich durch Erhitzen des Carbonats, Nitrats oder Hydroxyds erhalten. Auch das Metall lässt sich durch Erhitzen an der Luft in Oxyd überführen, welches bei Rothglut zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen ist. Es zeigt Dimorphismus und erscheint somit dem As_4O_6 und Sb_4O_6 vollkommen analog: durch Fällen einer Wismuthlösung mit Kalihydrat in der Wärme erhält man es in mikroskopischen Nadeln, durch Schmelzen mit Kalihydrat in rhombischen Prismen vom spec. Gew. 8.30 bei 25° ; aus einer salpetersauren Wismuthnitratlösung wurde Wismuthoxyd jedoch auch nach successiver Einwirkung von Cyankalium und von Kalilauge in regulären Formen, dunkelgrauen Tetraedern, vom spec. Gew. 8.82 bei 25° beobachtet, die sich beim Erhitzen in die rhombische Form umwandeln.

Wismuthoxydhydrat scheidet sich beim Zusatz einer Wismuthnitratlösung zu Kali- oder Natronlauge als weisser Niederschlag aus, der bei 100° getrocknet die Formel $\text{BiO} \cdot \text{OH}$ hat. Erhitzt man die alkalische Lösung, in welcher das Hydrat ausgefällt wurde, bis zum Sieden, so geht es in glänzende Nadelchen von Bi_2O_3 über. Weder das Wismuthoxyd noch das Oxydhydrat vermögen mit Basen Salze zu bilden, da sie selbst bereits ausschliesslich basische Eigenschaften besitzen: mit Säuren geben sie dagegen Salze, zu welchen auch die Halogenverbindungen (s. u.) zu rechnen sind.

Wismuthpentoxyd, Bi_2O_5 .

Durch fortgesetzte Oxydation von Wismuthoxydhydrat, welches man in nicht allzu concentrirter Kalilauge suspendirt hat, vermittelt Chlorgas lässt sich sämmtliches Wismuth in die Oxydationsstufe der Wismuthsäure überführen; man erhält ein rothbraunes Product, welches aus einem Gemenge von BiO_3K mit Bi_2O_5 besteht, dem sich jedoch das Kali nur schwierig entziehen lässt. Durch wiederholtes Auswaschen mit kalter verdünnter Salpetersäure (1 : 9 Wasser), sodann mit Wasser, und schliessliches Trocknen erhält man als nahezu kalifreies (mit 1 Procent Kali), leberbraunes, wasserfreies Pulver das Pentoxyd oder Wis-

phosphorsauren Salze analoges Salz auffassen, $(\text{BiO}_4 \equiv \text{Bi})_n$, indem man dasselbe theoretisch von einer freilich nicht bekannten Orthowismuthsäure $(\text{BiO}_4\text{H}_3)^n$ ableitet.

Wie die neutralen Wismuthsalze von einem normalen Trihydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ beim Ersatz der drei Hydroxylgruppen durch Säureradiale sich ableiten, erhält man basische Salze durch Ersatz von weniger (OH) .

Wismuthtrinitrat, $(\text{NO}_3)_3\text{Bi} + 5\text{H}_2\text{O}$. Beim Auflösen des Oxyds oder des Metalls in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung in grossen, durchsichtigen Prismen. Wie das Chlorid BiCl_3 , durch viel Wasser in Oxychlorid, BiOCl , umgewandelt wird, erhält man aus dem Trinitrat mit sehr viel Wasser einen anfänglich amorphen, dann schuppigkrystallinischen Niederschlag von basischem Wismuthnitrat, $(\text{NO}_2)\text{BiO}$, das bei fortgesetzter Behandlung mit Wasser in ein noch säureärmeres Salz $\text{NO}_2 \cdot \text{BiO} + \text{BiO} \cdot \text{OH}$ (Magisterium Bismuthi) übergeht; letzteres dient als Heilmittel gegen Dysenterie, aber auch als Schminke.

Wismuthtrisulfat, $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}_2$. Aus Wismuthoxyd und mässig concentrirter Schwefelsäure in langen, seidenglänzenden Nadeln, die hygroskopisch sind und von sehr viel Wasser in basisches Salz und Schwefelsäure zerlegt werden: $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{SO}_4)\text{Bi}_2\text{O}_2 + 2\text{SO}_4\text{H}_2$.

Wismuthorthophosphat, PO_4Bi und Wismutharseniat, AsO_4Bi , weisse in Wasser nicht lösliche Niederschläge. Ein basisches Wismuthcarbonat $2\text{CO}_3(\text{BiO})_2 + \text{H}_2\text{O}$, mit Ammoniumcarbonat erhalten, gibt beim Glühen Bi_2O_3 .

Wismuthsulfid, Bi_2S_3 .

Findet sich in rhombischen Krystallen als grauweisser Wismuthglanz, specif. Gew. 6.4 und lässt sich aus seinen Componenten durch Zusammenschmelzen oder starkes Zusammendrücken darstellen; dieselbe Substanz entsteht beim Fällen einer Wismuthlösung mit H_2S als schwarzbrauner Niederschlag, welcher als basisches Sulfid sich im Gegensatz zu As_2S_3 und Sb_2S_3 weder in Schwefelammonium, noch in Alkalien auflöst; hiervon wird in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht. Erhitzt man das auf nassem Wege erhaltene Bi_2S_3 mit einer Lösung von Alkalisulfid auf 200° , so geht es in die krystallisirte Form über.

Allgemeines über die Elemente der Stickstoffgruppe.

Für die Elemente der Stickstoffgruppe beobachtet man mit aufsteigendem Atomgewicht dieselben schrittweisen Aenderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie in den Gruppen der Halogene und des Sauerstoffs. Im allgemeinen sind der Stickstoff und seine Analogen weniger elektronegativer als die Glieder der beiden ersten Gruppen, und besonders für die Elemente mit hohem Atomgewicht, Antimon und Wismuth, tritt basenbildender, metallischer Charakter bereits ganz deutlich zu Tage.

	Atomgewichte	Spec. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter gew. Druck	Färbung
Stickstoff	14·04	0·885 (flüssig, 194°)	—	— 194·4°	farblos
Phosphor	31·03	gew. 1·83; rhomboedr. 2·34	+ 44·4°	+ 278°	gelb
Arsen	75·1	rhomboedr. 5·727	nur unter Druck	ca. 450°	stahlgrau, glänzend
Antimon	119·9	rhomboedr. 6·8	+ 430°	gegen 1300°	weiss, silberglänz.
Wismuth	208·9	rhomboedr. 9·83	+ 268°	gegen 1600°	röthlich weiss

Von den fünf Gliedern der Gruppe zeigen namentlich Phosphor, Arsen und Antimon unter einander die grösste Aehnlichkeit. Ihnen gegenüber nimmt wiederum das erste Glied, der Stickstoff, durch sein weit stärkeres elektronegatives Verhalten eine Sonderstellung ein. Andererseits gehört das Wismuth schon nahezu ganz zu den metallischen, basenbildenden Grundstoffen und besitzt auch völlig das Aussehen eines Metalles, obwohl es von diesen durch einzelne seiner Eigenschaften, z. B. seine Sprödigkeit, noch abweicht.

Das Wismuth ausgenommen vereinigen sich diese Elemente mit Wasserstoff zu Hydriden vom Typus RH_3 : NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ; die erste dieser Substanzen, das Ammoniak NH_3 , ist die beständigste, während sich SbH_3 äusserst zersetzlich zeigt. NH_3 vereinigt sich mit Säurehydraten zu den ziemlich beständigen Ammoniumsalzen, die Salze des PH_3 sind leicht zerlegbar, AsH_3 sowie SbH_3 bilden keine Salze.

Für den Stickstoff erhält man mit den Halogenen nur auf indirectem Wege sehr explosive Verbindungen; leicht treten dagegen die anderen Glieder der Gruppe mit Fluor, Chlor, Brom und Jod zu beständigeren Producten zusammen. In diesen letzteren erscheinen die Elementaratome je nach Umständen drei- oder fünfwerthig; so kennt man PFl_3 und PFl_5 , PCl_3 und PCl_5 etc. Wasser zersetzt die meisten dieser Substanzen.

Mit Sauerstoff bilden der Stickstoff und die übrigen Elemente Oxydreihen, die von R_2O (wie Stickoxydul, N_2O) bis zu R_2O_5 (wie Salpetersäureanhydrid N_2O_5) aufsteigen, aber nicht durchweg vollständig sind. Salzbildende Eigenschaften haben namentlich die Oxyde R_2O_3 und R_2O_5 , sowie deren Hydrate. Diese letzteren spalten leicht Wasser ab: statt des normalen Hydrats NO_5H_5 kennt man nur die Salpetersäure NO_3H , statt desjenigen PO_5H_5 nur die sogenannte normale Phosphorsäure PO_4H_3 — und auch diese liefert unschwer unter weiterem Wasseraustritt Pyrophosphorsäure $P_2O_5H_4$ und Metaphosphorsäure PO_3H . Von dem Hydrat $N(OH)_3$ leitet sich durch Wasseraustritt salpetrige Säure, resp. deren Salze ab. Das Oxyd Bi_2O_3 des Wismuths und sein Hydrat zeigen bereits ausschliesslich basisches Verhalten.

Gegen Wasserstoff scheinen die Elemente constant „driewerthig“ zu sein, in ihren anderen Verbindungen zeigen sie dagegen einen schon bei den einfachsten chemischen Processen hervortretenden Wechsel der Werthigkeit, wobei indessen die Tendenz zur Aeusserung der Fünfwerthigkeit, entsprechend der Stellung in Gruppe V des periodischen Systems, in der Regel hervortritt.

Gruppe IVb. Kohlenstoffgruppe.

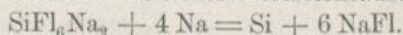
Das Anfangsglied dieser Gruppe, der Kohlenstoff, und dessen einfachere Verbindungen wurden bereits S. 92 ff. behandelt.

16. Silicium.

Si = 28.38.

Nächst dem Sauerstoff hat das Silicium den hervorragendsten Antheil an der Zusammensetzung der oberen Erdschichten. Es findet sich jedoch nie in freiem Zustande vor, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff zu Siliciumdioxyd oder Kieselsäureanhydrid SiO_2 (krystallinisch als Quarz und Tridymit, amorph als Opal), sowie zu Silicaten oder kieselsäuren Salzen. Die letzteren erscheinen namentlich als mineralische Bestandtheile (Feldspathe, Augit, Hornblende, Glimmer u. s. f.) der Urgesteine und der damit verwandten Schichten des Erdkörpers. Aus den Gebirgsarten gelangt das Silicium in die Ackererde, ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich deshalb auch in der Pflanzenasche. Während die kohlen-säuren Salze, welche als Kalkstein CO_3Ca und Dolomit $\text{CO}_3\text{Ca} \cdot \text{CO}_3\text{Mg}$ die zunächst den Urgesteinen mächtigsten Gebirgsablagerungen bilden — ihren Säuregehalt, das Kohlendioxyd CO_2 , als gasförmigen Körper beim Glühen in die Luft entweichen lassen oder beim Uebergiessen mit Säuren unter Aufbrausen abgeben: wusste man von den Silicaten schon im 17. Jahrhundert, dass sie beim Glühen für sich nicht verändert werden und auch mit Säuren nicht aufbrausen, dass vielmehr die zersetzlicheren unter ihnen mit Mineralsäuren eine sandige Substanz, die Kieselerde abscheiden. Ausserdem nahm man wahr, dass die durch ihre Härte ausgezeichneten kieselsäure- oder kieselerdereichen Mineralien mit passenden Zusätzen zu Glas verschmolzen werden können. Eine bestimmte Vermuthung über die chemische Natur der Kieselerde konnte zwar Lavoisier noch nicht aussprechen; auch Davy (1808) bemühte sich vergeblich, aus derselben mit Hilfe des von ihm entdeckten Kaliums den Sauerstoff wegzunehmen, den man damals schon in der Kieselerde mit Sicherheit glaubte annehmen zu dürfen.

Erst 1810 erhielt Berzelius durch Glühen von Kieselerde mit Kohle und Eisen unreines Silicium, und 1823 lehrte derselbe, dieses Element aus Kieselfluorkalium rein darzustellen. Man bekommt das Silicium, indem man ein Gemenge von Kieselfluornatrium und Natrium glüht und die erkaltete Masse mit heisser verdünnter Salzsäure und zur Entfernung von Kieselerde mit Fluorwasserstoffsäure auszieht:



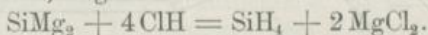
Sehr geeignet zur Darstellung von amorphem Silicium ist die Reduction von staubförmiger Kieselsäure durch Magnesiumpulver: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + \text{MgO}$. Erhitzt man zuletzt genügend stark, dann sind amorphes Silicium und Magnesiumoxyd ausschliessliche Endproducte, da intermediär gebildetes SiMg_2 sich dann ebenfalls mit SiO_2 umsetzt.

Das beim Ausziehen mit Säuren zurückbleibende Silicium ist ein lockeres, amorphes, dunkelbraunes Pulver, welches sich an der Luft entzünden lässt und dann unter Zusammenschmelzen mit glänzendem Lichte theilweise zu SiO_2 verbrennt. Unter Luftabschluss stark ge-
glüht, wird es dichter und weniger entzündlich, indem es wahrschein-
lich in den krystallinischen Zustand übergeht.

Krystallisirtes oder diamantförmiges Silicium (Deville) erhält man durch Erhitzen von Kieselfluorkalium mit Aluminium oder durch Eintragen einer Mischung von 3 Thln. SiF_6Na_2 mit 4 Th. granulirtem Zink und 0.8 Th. Natrium in einen zum Glühen (nicht bis zum Sieden des Zinks) erhitzten hessischen Tiegel. Auch durch Reduction von Quarz vermittelt Holzkohle unter Zusatz von Kalk und Manganoxydul-
oxyd lässt sich im elektrischen Ofen krystallinisches Silicium gewinnen. Nach dem Ausziehen des Rückstandes mit ClH und mit FH bleibt das Silicium, welches sich in dem geschmolzenen Aluminium oder Zink gelöst hatte und beim Erkalten auskrystallisirt war, in schwarzen glän-
zenden Krystallblättern oder harten, aber spröden, regulären Octaedern, resp. Zwillingen derselben vom spec. Gew. 2.49 zurück. Beim Glühen an der Luft oder im Sauerstoff bleiben diese Krystalle unverändert, gehen dagegen in Kohlendioxydgas in SiO_2 über; sie lösen sich zwar nicht in Säuren, wohl aber in heisser conc. Natron- oder Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung auf. Beim Erhitzen in Chlorgas gehen sie in SiCl_4 , in Fluor schon in der Kälte in SiF_4 über.

Siliciumwasserstoff, SiH_4 .

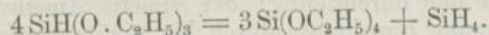
Dieses dem Methan analog zusammengesetzte Gas wird gewonnen durch Auflösen einer Legirung von Silicium und Magnesium in ver-
dünnter Salzsäure, indem man das Entwicklungsgefäss, um Explosionen zu vermeiden, ganz mit ausgekochtem Wasser füllt und hierauf Salz-
säure vom spec. Gew. 1.124 (welche in der Regel ein nicht selbstent-
zündliches Gas liefert) zugibt:



Wie dem in ähnlicher Weise dargestellten Arsen- oder Antimon-
wasserstoff, ist dem SiH_4 unter diesen Umständen freier Wasserstoff bei-
gemengt. Hat man Salzsäure von grösserer Concentration als der ange-
gebenen verwendet, so verbrennt das entweichende Gasgemenge sofort
an der Luft, ganz wie selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff, mit glän-
zender weisser Flamme zu ringförmigen Nebeln von SiO_2 :

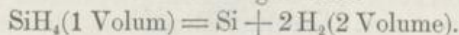


Wie mit Luft explodirt der Siliciumwasserstoff auch mit Chlorgas.
Reiner Siliciumwasserstoff lässt sich durch Erwärmen von Natrium
mit einer complicirten organischen Verbindung, dem Siliciumtriaethylat,
bereiten:

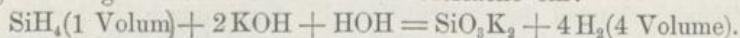


Das reine Gas ist an der Luft unter gewöhnlichem Druck nicht
mehr selbstentzündlich, sondern verbrennt erst beim Erwärmen, oder
beim Vermindern des Drucks (vgl. Phosphor und Sauerstoff), oder nach

dem Mischen mit Wasserstoffgas. Der farblose Siliciumwasserstoff ist in Wasser so gut wie nicht löslich, und kann daher über Wasser aufgefangen werden. Bei -11° wird das Gas durch einen Druck von 50 Atmosphären, bei -1° durch 100 Atm. zu einer Flüssigkeit verdichtet, ist somit bedeutend leichter condensirbar wie das Methan CH_4 . Beim Erhitzen über 400° oder durch den elektrischen Funken findet Zerlegung in amorphes Silicium und Wasserstoffgas statt:



Bei der Zersetzung durch concentrirte Kalilauge tritt sogar eine Vergrößerung des Gasvolums um das Vierfache ein:



Chlor, Brom und Jod wirken „substituierend“ ein, unter theilweisem oder ganzem Ersatz des Wasserstoffs und Austritt desselben als ClH , BrH und JH . Beim Einleiten des Gases in verschiedene Metallsalzlösungen werden Siliciummetalle oder Metalle in freiem Zustande ausgefällt.

Siliciumdioxyd, Kieselsäureanhydrid, SiO_2 .

Von den schon oben erwähnten drei natürlich vorkommenden Formen dieser Verbindung ist der Quarz (Fig. 106) weitaus die bedeu-

Fig. 106.

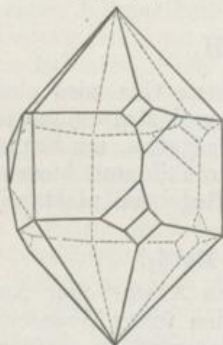
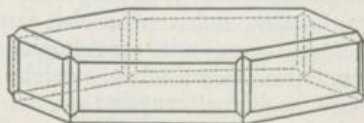


Fig. 107.



tendste. Er krystallisirt hexagonal, mit dem Axenverhältniss $1 : 1.0999$, in Combinationen des hexagonalen Prismas mit zwei Rhomboedern, welche letzteren bei gleicher Ausbildung als eine dem Prisma aufgesetzte hexagonale Pyramide erscheinen; die Hälfte der Combinationsecken ist oft durch rhombische und Trapezflächen abgestumpft. Der Quarz hat das spec. Gew. 2.6 und nimmt in der Härtescala die siebente Stufe ein. Die reinste Varietät des Quarzes ist der Bergkrystall, farblos und durchsichtig; der violette Amethyst wird durch Mangan, der braune Rauchtöpas durch bituminöse Stoffe gefärbt. Der gemeine Quarz ist äusserst verbreitet und jedenfalls das häufigste Mineral; er tritt in grossen Massen als Quarzfels (Quarzit, ferner als Sand und Sandstein) auf und bildet einen Hauptbestandtheil von Granit,

Gneis, Porphyr u. s. w.; in körnigen Aggregaten trifft man ihn als Gerölle, Sand und Sandstein. Der Quarz (Bergkrystall), von dem man Exemplare im Gewicht von mehr als 100 *kg* besitzt, wurde schon im Alterthum einfach Krystall genannt, da man glaubte, ihn als condensirtes Wasser (*κρύσταλλος* = Eis) betrachten zu dürfen.

Neuerdings ist das Siliciumdioxyd durch vom Rath noch in einer zweiten Form, zuerst in einem mexikanischen Trachytporphyr, aufgefunden worden: dem Tridymit (Fig. 107), welcher gleichfalls im hexagonalen System krystallisirt, und durch Combination von Prisma und Endfläche hexagonale Tafeln bildet, deren Kanten durch eine Pyramide und ein Doppelprisma schwach abgestumpft sind (Axenverhältniss 1:1.631). Eigenthümlicher Weise treten diese Tafeln, wie eben der Name andeutet, fast immer zu Drillingskrystallen zusammen, von welchen mitunter wieder zwei zu einem Zwilling verwachsen sind. Spec. Gew. 2.31.

Ausser in diesen krystallisirten Formen trifft man das Siliciumdioxyd noch amorph als mehr oder weniger wasserhaltigen Opal an; derselbe hat das spec. Gew. 1.9 bis 2.2, ist an und für sich farblos, jedoch gewöhnlich gefärbt und besitzt oft undurchsichtige krystallinische Parthien, die bei seiner Auflösung in Kalilauge als pulverförmiger Tridymit zurückbleiben. Derartige Gemische von amorpher, wasserhaltiger Kieselerde mit Tridymit oder Quarz sind namentlich der Chalcedon (Onyx, Karneol, Heliotrop), Feuerstein und Achat.

Zersetzt man Glas oder Silicate durch Wasser bei 3—400° unter Druck, so bekommt man bis zu zwei Millimeter lange Krystalle in der Form des Quarzes. Künstlich erhält man das amorphe Siliciumdioxyd auch durch Verbrennen des Siliciums oder durch starkes Glühen der aus ihren Salzen, den Silicaten, abgeschiedenen Kieselsäuren, im letzteren Falle als leichtes, weisses, sandiges Pulver vom spec. Gew. 2.2. Beim Einleiten von Siliciumtetrafluorid in Wasser scheidet sich amorphe, gallertartige Kieselsäure ab, welche gewaschen, getrocknet und gegläht reines amorphes Siliciumdioxyd zurücklässt. Setzt man pulverförmige amorphe Kieselsäure im Biscuitiegel dem Feuer eines Porzellanofens aus, so erhält man mikroskopische sechsseitige Tafeln vom spec. Gew. 2.31 des Tridymits und identisch mit diesem. Ebenso sintert fein gepulverter Bergkrystall vom spec. Gew. 2.65 bei der hohen Temperatur des Porzellanofens zu einem leicht zerreiblichen Aggregat von Tridymitkryställchen (spec. Gew. 2.31) zusammen. Grössere Bergkrystalle sind weit widerstandsfähiger. In seiner Feuerbeständigkeit erinnert der Tridymit sonach an die als Graphit bezeichnete Kohlenstoffmodification.

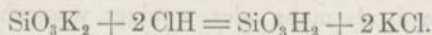
Bei noch höherer Temperatur, im Knallgasgebläse, schmilzt das Siliciumdioxyd und erstarrt zu einem amorphen, durchsichtigen Glase vom spec. Gew. 2.2. Bei der höchsten Temperatur, derjenigen des elektrischen Ofens, verflüchtigt sich SiO_2 als bläulicher Rauch.

Das Siliciumdioxyd ist unlöslich in Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, welche es mit Leichtigkeit in Fluorsilicium überführt: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die amorphe Form löst sich, wenn sie nicht zu lange gegläht wurde, in Alkalien beim Erhitzen langsam auf,

die krystallisirte dagegen ist selbst bei feinsten Zertheilung nur äusserst schwierig löslich; am leichtesten werden die noch wasserhaltigen Kieselsäuren, welche man als Hydrate betrachten muss, von Alkalien aufgenommen.

Kieselsäure (Metakieselsäure), SiO_3H_2 .

Die in der Natur auftretenden Silicate oder kieselsauren Salze leiten sich von einer ganzen Reihe von Hydraten ab, deren einfachste zusammengesetzte die Orthokieselsäure SiO_4H_4 und Metakieselsäure SiO_3H_2 sind. Gibt man zu einer Lösung von Natrium- oder Kaliumsilicat Salzsäure hinzu, so ist die Kieselsäure anfangs löslich. Erst in Folge einer Umwandlung, der Coagulation, welche durch Concentration und höhere Temperaturen begünstigt wird, scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus, die, wenn ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung SiO_3H_2 hat, z. B.



Da indessen das gebildete Kieselsäurehydrat nicht nur in Alkalien und Ammoniak, sondern auch in Wasser und verdünnten Säuren löslich ist,



Fig. 108.

bleibt stets ein Theil desselben gelöst; die Kieselsäure lässt sich jedoch vollständig in den unlöslichen Zustand überführen, indem man nach dem Salzsäurezusatz eindampft, andauernd auf dem Wasserbade trocknet und den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser übergiesst, wodurch anwesende Metallsalze wieder gelöst werden, von der Kieselsäure dagegen keine Spur. Zur quantitativen Bestimmung wird diese Kieselsäure, deren

Wassergehalt je nach den Umständen ein wechselnder ist, zunächst gegläht und hierauf als amorphes Siliciumdioxid SiO_2 gewogen.

In höchst verdünnten Lösungen von Alkalisilicat entsteht durch Salzsäure nach Obigem kein Niederschlag; allein dieses ist auch bei etwas concentrirteren, z. B. 3procentigen Lösungen nicht der Fall, wenn man unter Umrühren möglichst rasch Salzsäure von 1:1 bis 1:3 specif. Gew. zufügt. Die Lösung bleibt dann vollkommen klar, vermuthlich weil die Coagulation von keinem Punkte der rasch homogen gewordenen Flüssigkeit beginnen konnte. Indessen coagulirt eine Kieselsäurelösung von 10 bis 12 Procent bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden (beim Erhitzen sofort); eine 5procentige Lösung kann mehrere Tage, eine 1procentige mehrere Jahre aufbewahrt werden, ohne gallertartige Kieselsäure abzuscheiden; eine solche mit 0.1 Procent wird durch die Zeit überhaupt nicht mehr verändert. Feste pulverförmige Substanzen, wie Graphit beschleunigen die Ausscheidung, Alkalisalze führen sie gleichfalls rasch herbei. Um aus einer genügend verdünnten klaren Lösung, welche neben Kieselsäure noch Chlornatrium und Salzsäure enthält, die Kieselsäure rein zu erhalten, gibt man die Flüssigkeit in eine flache Schale, deren Boden aus reiner Thierblase oder aus Pergamentpapier

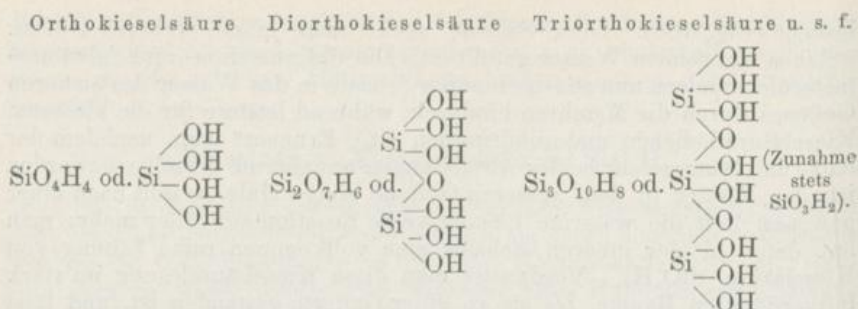
besteht (Fig. 108). Diese Schaale senkt man in ein weiteres Gefäss, welches mit reinem Wasser gefüllt ist. Die Chlornatrium- und Salzsäuremoleküle wandern nun aus der inneren Schaale in das Wasser des äusseren Gefässes durch die Membran hindurch, während letztere für die kleinsten Kieselsäuretheilchen undurchdringlich ist. Erneuert man, nachdem der Salz- und Säuregehalt beider Abtheilungen annähernd derselbe geworden ist, das Wasser in dem äusseren Gefässe einige Male, so gibt nach einer gewissen Zeit die wässrige Lösung keine Reaction auf Chlor mehr: man hat dann in der inneren Schaale eine vollkommen reine Lösung von Kieselsäure, $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Verdunstet man diese Kieselsäurelösung im stark luftverdünnten Raume, bis sie zu einer Gallerte gestanden ist, und lässt sie dann an der Luft bis zum constanten Gewicht eintrocknen, dann hat der glasige Rückstand die Formel $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ist Orthokieselsäure; im Exsiccator geht dieselbe in Metakieselsäure $\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ über, welche schon Graham auf diesem Wege erhielt. Die beschriebene, von dem Genannten entdeckte Trennungsmethode wird Dialyse genannt. Für die Ausführung derselben kann man auch weite Schläuche aus Pergamentpapier benutzen, die man mit der Lösung füllt und in Cylinder mit reinem Wasser eintaucht.

Die Diffusion von gelösten Körpern durch Membranen nennt man allgemein Osmose; als Krystalloide bezeichnet man die leicht durch Membranen hindurchgehenden Substanzen (Salze, viele Säuren, Alkohole etc.); als Colloide dagegen die nicht oder nur schwer diffundirenden Körper (ausser der Kieselsäure: Eisen- und Thonerdehydrat, Leim, Stärke, Gummi, Eiweiss etc.).

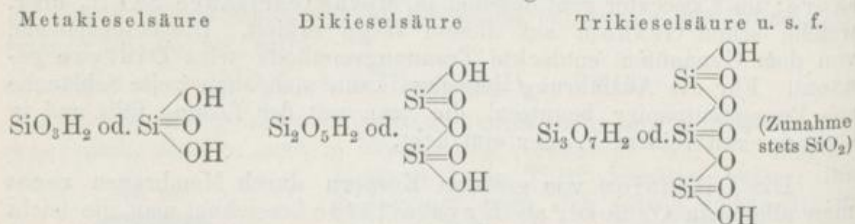
Man erkennt die Kieselsäure leicht an ihrer Unlöslichkeit in Säuren und an ihrem Verhalten zu schmelzendem Phosphorsalz. In letzterem löst sie sich nur äusserst wenig und zeigt sich daher in einer glühenden „Phosphorsalzperle“ als schwammige Masse (Kieselskelett); Silicate geben dabei ihren Basengehalt an die Phosphorsäure ab, unter Freiwerden der Kieselsäure. Dampft man Kieselsäure mit einem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure ein, so verflüchtigt sie sich vollständig in Form von Fluorsilicium ($\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} = \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$); hierauf beruht eine Aufschliessungsmethode (s. u.) der Silicate. Mit Natriumcarbonat schmilzt die Kieselsäure zu einem hellen Glase zusammen ebenso werden hierdurch auch die gegen Salzsäure beständigen Silicate aufgeschlossen (durch Salzsäure zersetzbar gemacht). Für die Gewichtsbestimmung führt man fast immer die lösliche Modification der Kieselsäure durch Abdampfen und scharfes Trocknen in die unlösliche über, welche man nach der Beseitigung etwaiger Beimengungen vor dem Glase glüht und wägt.

Gerade so, wie Schwefelsäure $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Phosphorsäure $\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter Wasseraustritt Anhydrosäuren bilden, z. B. $\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{PO}_3)_n$, kennt man auch, obwohl in den einzelnen Fällen mit nicht sehr grosser Sicherheit, condensirte Kieselsäurehydrate, welche sich von der Ortho- und Metakieselsäure durch Wasseraustritt ableiten und in denen nach der heutigen Anschauungsweise der Zusammenhang zwischen den vereinigten Resten nicht durch directe Bindung der Siliciumatome, sondern durch Sauerstoffatome vermittelt wird.

Von der Orthokieselsäure leiten sich auf diese Weise Polykieselsäuren ab:



Als Beispiel derartiger Condensationen der Metokieselsäure seien die Formeln für Di- und Triokieselsäure angeführt:



Wenn auch diese Polyokieselsäuren durchweg nicht vollkommen rein dargestellt, ja vielleicht nicht einmal alle in freiem Zustande unter gewöhnlichen Bedingungen existenzfähig sind, so erhalten derartige Formeln doch ein ganz besonderes Interesse dadurch, dass die unter der Gesamtbezeichnung „Silicate“ zusammengefassten, gesteinsbildenden Mineralien sich von denselben ableiten, indem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird. Die Silicate sind also die Salze einer grossen Anzahl von Kieselsäurehydraten. Was die in der Natur vorkommenden amorphen Kieselsäuren anbelangt, so sind dieselben (mit 3–15 Procent Wasser) freie Hydrate oder Gemische derselben.

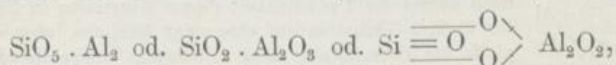
Die einfachst zusammengesetzten Silicate, welche aber keineswegs die grösste Verbreitung in der Natur besitzen, leiten sich von der Meta- oder Orthokieselsäure bei Ersatz des Wasserstoffs durch eine äquivalente Metallmenge ab; so z. B. der monokline Wollastonit SiO_3Ca , der rhombische Olivin $\text{SiO}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_2$; die Schreibung (Mg, Fe) bedeutet in diesem wie in zahlreichen ähnlichen Fällen, dass sich in dem Molecul zweiwerthige Magnesium- und Eisen-(Ferro-)atome ohne Aenderung der Krystallgestalt etc. in wechselnden Verhältnissen vertreten können, wobei der Hauptbestandtheil immer zuerst geschrieben wird.

Um die Uebersicht über diese Formeln zu erleichtern, schreibt man dieselben gewöhnlich dualistisch, d. h. unter Trennung in die sog. näheren Bestandtheile, Säureanhydrid und wasserfreies basisches Oxyd; also z. B. den Wollastonit $= \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$, den Olivin $\text{SiO}_2 \cdot 2 (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$. Man darf jedoch nach den jetzt herrschenden Ansichten mit dieser in den complicirteren Fällen für eine Uebersicht bequemen Schreibweise nicht mehr die ältere Meinung verbinden, dass Säure und Base im Molecul des Silicats noch von einander getrennt, d. h. nur durch molecu-

lare Anziehungskräfte, nicht aber durch solche der einzelnen Atome verbunden fortexistiren; es würde dieses einer rationellen Ableitung der Silicate von den Kieselsäurehydraten, wie sie den Zusammenhang des ganzen Molecüls aus atomistischen Anziehungskräften erklärt, durchaus widersprechen. Die ältere, dualistische Schreibweise ist die empirischere, leicht aus der einfachsten Molecularformel und der quantitativen Analyse des Silicats abzuleitende; während für eine moderne Formulirung der Silicate durch Structur- oder Constitutionsformeln, welche sich auf Kieselsäurehydrate beziehen, oft in den einzelnen Fällen die zahlreichen theoretisch möglichen Isomerieen oder Polymerieen einen sicheren Entschaid noch nicht treffen lassen.

In einzelnen Fällen ist der Wasserstoff der Polykieselsäuren nicht vollständig durch Metalle ersetzt; man hat dann mit einem sauren Salz des betreffenden Kieselsäurehydrats zu thun, wie z. B. beim Talk $4(\text{SiO}_3) \cdot \text{Mg}_3\text{H}_2$.

Mit schwachen mehrsäurigen Basen, wie Thonerde Al_2O_3 oder Eisenoxyd Fe_2O_3 , verbindet sich die Kieselsäure oft, ohne deren Sättigungscapacität vollständig zu befriedigen; in Folge davon bilden sich dann die den sauren gegenüberstehenden basischen Silicate. Man hat z. B. basisch kieselsaure Thonerde (Aluminiumsilicat).



welche in zwei dimorphen Mineralformen dem rhombischen Andalusit und dem triklinen Disthen, auftritt. Bildet die mehrsaurige Base ein normales Salz, so werden, wie bei anderen Salzen auch bei den Silicaten mehrere Säurereste durch das mehrwerthige Metallatom dieser mehrsäurigen Base zusammengehalten; die Formel einer neutralen metakieselsauren Thonerde wäre z. B. $3(\text{SiO}_3) + \text{Al}_2\text{O}_3$ oder $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Doppelsilicate sowohl des basischen wie des neutralen Aluminiumsilicats mit den Silicaten anderer Metalle, besonders des Na, K, Ca, Mg, finden sich in den Urgesteinen und daher auch in der Natur in grosser Verbreitung: die meisten derselben sind Salze von Polykieselsäuren, deren Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzt werden, oder es hält auch in diesen das mehrwerthige Aluminiumatom mehrere Kieselsäuremolecüle zusammen.

Während der durch Metalle etwa nicht ersetzte Wasserstoff der Polykieselsäuren mit Sauerstoff in Form von Wasser erst in der Glühhitze austritt (sog. basisches oder Constitutionswasser), gibt es auch Silicate, welche das Wasser nach Art des Krystallwassers der übrigen Metallsalze locker gebunden enthalten und daher beim Erwärmen leicht abgeben (Zeolithe). Manchmal sieht man sich veranlasst, in einem Silicate sowohl Constitutionswasser, als auch Krystallwasser anzunehmen; es ist das der Fall bei einem sehr verbreiteten Aluminiumsilicat, welches durch Zersetzung des Feldspaths und anderer Mineralien entstanden ist, dem Kaolin (Porzellanerde) $(\text{SiO}_4)_2\text{Al}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, welcher in unreinem Zustande den Thon (Kaolin mit mehr oder weniger Feldspath, Quarz, Calciumcarbonat) bildet.

[Nach dem Gesagten ist es nicht schwierig, sich einen Ueberblick über die Zusammensetzung einiger der wichtigsten gesteinsbildenden Silicate aus den nachstehenden Formeln zu verschaffen. Voran stehen solche mit basischem Aluminiumsilicat; während die kieselsäurereichsten nachgestellt sind:

Rhombischer	Kaliglimmer	$[\text{SiO}_2 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{K}, \text{H}, \text{Na})_2\text{O}]$
	Natronglimmer	$[\text{SiO}_2 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{Na}, \text{H}, \text{K})_2\text{O}]$
Monocliner	Augit	$[\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}] + [\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}]$
Monoeline	Hornblende	$[\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}], \text{Al}_2\text{O}_3 + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}]$
Tetragonaler	Leucit	$[3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{K}, \text{Na})_2\text{O}]$
Monocliner	Kalifeldspath	$[3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + [3 \text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}]$
Trikliner	Natronfeldspath	$[3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + [3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$

Wie man sieht, ist der Glimmer ein Doppelsilicat von basisch metakieselsaurer Thonerde mit metakieselsaurem Kali, oder Natron; Augit und Hornblende stehen sich in ihrer, in der Natur übrigens in Folge Variirens der Metalle recht wechselnden Zusammensetzung, sehr nahe; Leucit und Feldspath sind Aluminium-Kalium- (od. Natrium-) Silicate.

Die einfachste rationelle Schreibung des Leucits wäre:

$$\begin{array}{c} \text{SiO} < \text{O} > \text{Al} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{SiO} < \text{O} > \text{K} \end{array}$$

die des Kali-

feldspaths

$$\begin{array}{c} \text{SiO} < \text{O} > \text{Al} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{SiO} < \text{O} > \text{K} \end{array}$$

doch deutet die Unlöslichkeit dieser Mineralien in Säuren und ihr übriges Verhalten auf eine zwar ähnliche, aber doch vielfachte Formulirung hin, mindestens entsprechend der obigen, dualistischen Schreibweise. Das Fehlen einer Methode

zur Bestimmung der Moleculargrösse für den festen Aggregatzustand macht sich auf dem Gebiete der Chemie der Silicate in unangenehmster Weise fühlbar, um so mehr, wenn man erwägt, wie die Fortschritte der benachbarten Kohlenstoffchemie mit in erster Linie den dort mit meist flüchtigen Substanzen so leicht ausführbaren Moleculargewichtsbestimmungen zuzuschreiben sind.

Unter den Gebirgsarten sind nur wenige einfache Gesteine, deren ganze Masse wesentlich aus einer und derselben Mineralspecies aufgebaut wird, wie dies schon beim Gletschereis, den Steinsalzlageren, dem Kalkstein, Dolomit oder Quarzit der Fall ist. Aus einem einzigen Silicat bestehen das Augit- oder Hornblendegestein, ferner der Serpentin $[2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O}$, der Talkschiefer $[4 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ u. a.

Ausser diesen einfachen Gesteinen trifft man in grösster Verbreitung noch die gemengten Gesteine, an deren Zusammensetzung sich mehrere Mineralspecies betheiligen. Von diesen für die Erdkruste wichtigsten Gebirgsarten seien hier nur einige andeutungsweise genannt. Der Granit ist ein grob- bis feinkörniges krystallinisches Aggregat von Kalifeldspath (von seiner Spaltbarkeit auch Orthoklas genannt) oder Natronfeldspath (Oligoklas) — mit Quarz und Glimmer. Beim Felsitporphyr sind in eine äusserst feinkörnige Grundmasse von Quarz und Kalifeldspath grössere Krystalle derselben Species eingesprengt, daneben auch solche von Oligoklas oder Glimmer. Der Syenit bildet ein krystallinischkörniges Gemenge von Kalifeldspath und Hornblende. Aus denselben mineralischen Elementen wie der Granit, besteht auch der Gneiss; nur erhält bei dem letzteren das körnige Gemenge von Feldspath und Quarz durch parallel vertheilte Glimmerblätter ein schieferiges Gefüge. Der Glimmerschiefer ist ein schieferiges Gemenge von Glimmer und Quarz, deren relative Verhältnisse zwischen den äussersten Grenzen schwanken. — Zahlreiche Gesteine gibt es, deren Material die wieder zusammengefügt Trümmer (Conglomerate, Breccien, Tuffe) obiger und anderer Gesteine sind. Hierher gehören auch die Sandsteine und sedimentären Schiefer.

Der oben bereits genannte Kaolin entsteht durch Verwitterung aus den Thonerdasilicaten der Gebirgsarten, besonders aus dem Feldspath, dessen Alkalisilicate unter

der Einwirkung von Luft und Wasser langsam weggeführt werden, während Aluminiumsilicat zurückbleibt; dieser Rückstand, welcher mehr oder weniger verunreinigt die Thone bildet, findet sich theils noch an der ursprünglichen Bildungsstätte, theils ist er von dort durch Wasser weggeschwemmt und an anderen Orten abgesetzt worden (Ursprung der Ackererde).

Aus zahlreichen Analysen vulcanischer und krystallinischer Gesteine hat man Durchschnittszahlen für die Zusammensetzung der festen Erdrinde berechnet; diesen Zahlen seien weitere für den an Salzen reichen Ocean beigelegt, wie dieselben auf der Challenger-Expedition gesammelt wurden:

Zusammensetzung	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	H	Ti	C	Cl	Br	P	Mn	S	Ba	N	Cr	
Der festen Erdrinde	47.29	27.21	7.81	5.46	3.77	2.68	2.36	2.40	0.21	0.33	0.22	0.01	—	0.10	0.08	0.03	0.03	—	0.01	
Des Meeres	85.79	—	—	—	0.05	0.14	1.14	0.04	10.67	—	0.002	2.07	0.008	—	—	0.09	—	—	—	
Mittel																				
einschl. der Luft	49.98	25.30	7.26	5.08	3.51	2.50	2.25	2.23	0.94	0.30	0.21	—	0.15	0.09	0.07	0.04	0.03	0.02	0.01	

Gewichtsbestimmung anorganischer Körper.

Die für den qualitativen Nachweis der Metalle und ihrer Verbindungen mit Nichtmetallen (Oxyde, Chloride etc.), sowie von anorganischen Säuren und Salzen benutzten Methoden (S. 173) dienen sehr oft auch zu deren vollständiger Trennung. Sie werden jedoch bisweilen auch durch ähnliche ersetzt, sobald es sich um die Quantitätsbestimmung der Körper handelt. Während diese letztere bei Gasen und Flüssigkeiten gewöhnlich durch Messung geschieht, bedient man sich für die Bestimmung fester Körper meistens der Wägung. Der Analytiker benutzt empfindliche zweiarmlige Wagen von vorzüglicher Construction, welche für die Analyse von Mineralien und Präparaten bei einer Belastung von 1—200 Gramm noch 0.1—0.2 Milligramm mit Sicherheit angeben sollen. Wegen der Kostspieligkeit des Platins pflegt man nur die Gewichte von 0.5 g abwärts aus Platinblech anzufertigen; die grösseren sind aus Messing und galvanisch vergoldet. Für die Wägung setzt man die Substanz in einem passenden offenen oder geschlossenen Gefäss gewöhnlich auf die linke, die Gewichte auf die rechte Wagschaale.

Zum Zwecke der quantitativen Analyse bringt man die, wenn nöthig im Achat- oder Stahlmörser fein gepulverte Substanz, nachdem man sie sorgfältig getrocknet und abgewogen hat, auf geeignete Weise in Lösung. — Das Trocknen geschieht je nach der Natur des Körpers an der Luft, oder in einem geschlossenen Raume (Exsiccator) in Anwesenheit hygroskopischer Substanzen (Schwefelsäure, Chlorcalcium, Kalihydrat etc.), oder bei erhöhter Temperatur in Trockenschränken, bisweilen auch im luftverdünnten Raume. Oft ist ein Wassergehalt (Krystallwasser etc.) wesentlich für die zu analysirende Substanz, in welchem Falle man mit dem Trocknen die quantitative Wasserbestimmung verbindet. — Die Ueberführung der vorbereiteten Substanz in Lösung gelingt in den einfachsten Fällen mit Hilfe von Wasser, wenn dieses nicht ausreicht, verwendet man successive verdünnte oder concentrirte Salzsäure, Salpetersäure und zuletzt Königswasser. Manche Substanzen von saurer Beschaffenheit sind umgekehrt nur in Alkalien löslich. Die Körper, welche sich gegen die vorgenannten Lösungsmittel ganz indifferent verhalten, müssen zum Zweck der Analyse „aufgeschlossen“ werden. Hierzu gehören die meisten Silicate, die Erdalkalisulfate, der Chromeisenstein u. a. Das Aufschliessen besteht im Zusammenschmelzen mit Soda, Kaliumbisulfat, Barythydrat u. s. w.; zuweilen auch in der Einwirkung von Flusssäure; die behandelte Substanz geht dann unter Aenderung ihrer chemischen Beschaffenheit ganz oder theilweise in lösliche Form über. Das Nähere findet man in den Lehr- und Handbüchern der analytischen Chemie. Beispielsweise sei nur erwähnt, dass Baryumsulfat beim Zusammenschmelzen mit Soda in ein Gemenge von Baryumcarbonat und Natriumsulfat übergeht ($\text{SO}_4\text{Ba} + \text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{CO}_3\text{Ba} + \text{SO}_4\text{Na}_2$); zieht man die Schmelze mit Wasser aus, so bleibt das unlösliche Baryumcarbonat zurück

und in Lösung geht das Natriumsulfat, so dass man nun den Schwefelsäuregehalt des ursprünglichen Präparats leicht bestimmen kann.

Aus einer derartigen Lösung führt man die Substanz in eine zur Gewichtsbestimmung geeignete Form über. Dieses geschieht mitunter durch einfaches Abdampfen, falls der Körper durch den Lösungsprocess schon in die passende Form gebracht wurde, und störende Beimengungen nicht mit gelöst sind. Häufiger bedient man sich der Fällung, indem man die Substanz durch Hinzufügen eines Fällungsmittels als unlöslichen Niederschlag abscheidet. Von der nunmehr überstehenden Flüssigkeit trennt man den Niederschlag in der Regel durch Filtration, unter Beobachtung wechselnder Vorsichtsmaassregeln. Von allen spureaweisen Beimengungen befreit man die Substanz durch sorgfältiges Auswaschen, trocknet sie mit sammt dem Filter und glüht sie, falls sie dies verträgt, wobei man das Filter zugleich, oder nach sorgfältiger Abtrennung der Fällung verbrennt. Schliesslich lässt man in einem Exsiccator erkalten und wägt nun das homogene, völlig constant zusammengesetzte Endproduct, aus dessen Gewicht sich die vorhandene Menge des betreffenden Elements unschwer berechnen lässt.

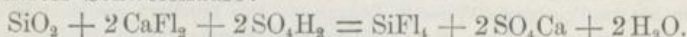
Halogenverbindungen des Siliciums.

Alle diese Verbindungen zeigen die weitgehende Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff, welcher eine der vorstehenden vollkommen parallele Reihe von Derivaten liefert, die sich indessen vor den Siliciumverbindungen durch ihre grössere Beständigkeit und in Folge davon durch schärfer präcisirte Eigenschaften auszeichnen.

Siliciumfluorid, Fluorsilicium SiFl_4 .

Wurde zuerst von Scheele 1771 dargestellt, jedoch erst von Berzelius, welcher 1823 das Aufschliessen der Silicate mit Fluorwasserstoff einföhrte, genauer untersucht.

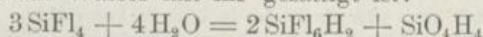
Zu seiner Darstellung erwärmt man Quarzsand (SiO_2) oder gepulvertes Glas mit Flussspath (CaFl_2) oder Kryolith und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure:



Da Fluorsilicium durch Wasser sofort zersetzt wird, muss man das entweichende Gas über Quecksilber auffangen. Es ist farblos, raucht in Folge seiner Zersetzlichkeit zu Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff stark an der feuchten Luft und riecht erstickend. Bei -102° erstarrt es zu einer amorphen Masse, welche bei steigender Temperatur ohne vorherige Schmelzung sublimirt.

Siliciumfluorwasserstoff oder Kieselfluorwasserstoff, SiFl_6H_2 .

Leitet man gasförmiges Fluorsilicium in Wasser, so wird es zerlegt in löslichen Kieselfluorwasserstoff und Kieselsäure, welche sich abscheidet, sobald das Wasser mit ihr gesättigt ist:

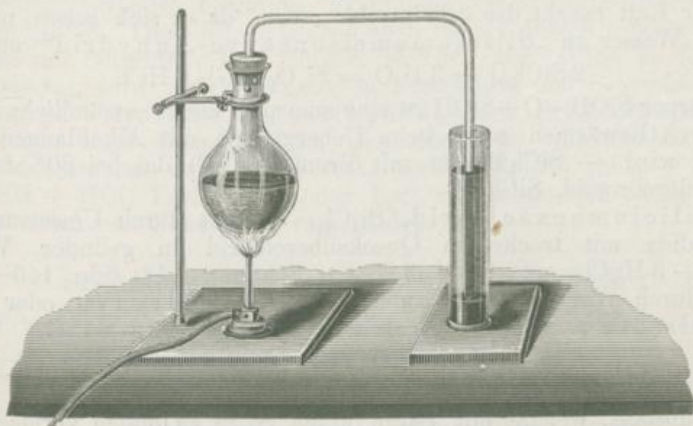


Damit die Gasleitungsröhre nicht durch die ausgeschiedene Kiesellgallerte verstopft wird, lässt man dieselbe in eine Quecksilberschicht eintauchen, die man auf den Boden der noch trockenen Vorlage gegeben

hat und giesst erst dann das Wasser hinzu (Fig. 109). Die wässrige Lösung des Kieselfluorwasserstoffs reagirt stark sauer und gibt mit Kali- und Barytsalzen Niederschläge von fast unlöslichem durchscheinendem Kieselfluorkalium SiF_6K_2 und Kieselfluorbaryum SiF_6Ba . Durch einen Ueberschuss löslicher Basen wird die Kieselfluorwasserstoffsäure in Fluoride und Silicate zerlegt. Beim starken Eindampfen ihrer Lösung zerfällt sie in SiF_4 und 2FH , weshalb der freie SiF_6H_2 noch unbekannt ist.

Ein Hydrat des Kieselfluorwasserstoffs, wahrscheinlich $\text{SiF}_6\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, erhält man durch Einleiten von SiF_4 in abgekühlte concentrirte

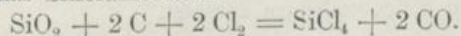
Fig. 109.



Fluorwasserstoffsäure FH als zerfliessliche, bei 19° schmelzende und bei wenig erhöhter Temperatur in ihre Componenten zerfallende harte Krystalle. Siliciumhexafluorid, Si_2F_6 . Beim Ueberleiten von Fluorsilicium über geschmolzenes Silicium; lockere, weisse feinpulverige Masse.

Siliciumchlorid, SiCl_4 .

Entsteht durch Verbrennen des Siliciums in Chlorgas. Auf Siliciumdioxyd wirken Kohle oder Chlor einzeln nicht ein; lässt man aber trockenes Chlorgas auf ein Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle einwirken, das man in einer Porzellanröhre zum Glühen erhitzt, so bildet sich in Folge der gleichzeitigen Einwirkung der beiden Agentien auf Siliciumdioxyd das Siliciumchlorid:

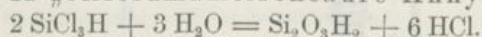


Zur Darstellung grösserer Mengen erhitzt man vortheilhaft das aus SiO_2 und Mg gewonnene Reductionsproduct (s. o.) im Chlorstrom.

Das Rohproduct wird in einer Kältemischung condensirt, durch Schütteln mit Quecksilber von Chlor gereinigt und rectificirt. Reines Siliciumchlorid ist eine farblose, an der feuchten Luft stark rauchende und stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 59° und dem specif. Gew. 1.522 bei 0° . Beim Zusammentreffen mit Wasser wird es rasch in Kieselsäurehydrat und Salzsäure zerlegt.

Siliciumchloroform, SiCl_3H .

Leitet man einen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas über nicht ganz bis zum Glühen erhitztes krystallisiertes Silicium, so erhält man ein Gemenge von SiCl_4 und SiCl_3H , aus welchem man durch fractionirte Destillation das Siliciumchloroform, vom Siedepunkt $35-37^\circ$, isolirt. Erhitzt man Kupfersilicid (im electr. Ofen dargestellt) in ClH auf 300° , so bekommt man ein Gemenge von 80 proc. SiCl_3H und 20 proc. SiCl_4 . SiCl_3H bildet eine farblose, leicht bewegliche und stechend riechende Flüssigkeit von spec. Gew. 1.6. Sie ist sehr leicht entzündlich und explodirt mit Luft gemischt schon bei geringer Erwärmung. An feuchter Luft raucht das Siliciumchloroform, da es sich schon mit eiskaltem Wasser zu „Siliciumameisensäure-Anhydrid“ umsetzt:



Der Körper $\text{SiOH}-\text{O}-\text{SiOH}$ ist eine amorphe, leicht entzündliche Masse, die durch Erwärmen sowie beim Uebergiessen mit Alkalilaugen rasch zersetzt wird. — SiCl_3H gibt mit Brom (bei 0°) das bei 80° siedende Silicochlorobromid, SiCl_3Br .

Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6 , entsteht durch Umsetzung des Hexajodids mit trockenem Quecksilberchlorid in gelinder Wärme ($\text{Si}_2\text{J}_6 + 3 \text{HgCl}_2 = \text{Si}_2\text{Cl}_6 + 3 \text{HgJ}_2$); Schmp. -1° ; Sdp. $146-148^\circ$. Wird durch Wasser von 0° zu Disiliciumhydroxyd oder Silicooxalsäure zersetzt: $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 6 \text{ClH}$.

Die Silicooxalsäure $\begin{matrix} \text{SiO} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{SiO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$ ist eine weisse, in Wasser unlösliche Substanz, welche mit Basen keine Salze zu bilden vermag, sondern unter Wasserstoffentwicklung in Kieselsäure übergeht. Auch beim Erhitzen zersetzt sie sich in SiO_2 und H_2 .

Siliciumbromid, SiBr_4 .

Aus Siliciumdioxyd, Kohle und Brom. Farblose, an der feuchten Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei -13° krystallinisch erstarrt und bei 154° siedet. Specif. Gew. 2.81 bei 0° . Wasser zerlegt es zu Kieselsäure und Bromwasserstoff.

Siliciumbromoform, SiBr_3H . Farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum. Specif. Gew. 2.7, Siedep. 115° .

Siliciumhexabromid, Si_2Br_6 . Aus dem Hexajodid mit Brom. Rhombische Tafeln. Sdp. 240° . Wird durch Wasser wie Hexachlorid unter Bildung von Silicooxalsäure zersetzt.

Siliciumjodid, SiJ_4 .

Bildet sich beim Ueberleiten von Joddampf in einem Strome von Kohlendioxyd über rothglühendes Silicium. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in farblosen, durchsichtigen Reguläroctaedern. Schmp. 120° . Siedep. 290° . Nicht haltbar. Wasser gibt Kieselsäure u. Jodwasserstoff.

Siliciumjodoform, SiJ_3H . Farblose Flüssigkeit. Sdp. 220° . Sp. G. 3.36. Durch Wasser zersetzlich.

Siliciumhexajodid, Si_2J_6 . Durch mehrstündiges Erhitzen des Tetrajodids mit fein vertheiltem Silberpulver. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff, der es bedeutend schwerer wie das Tetrajodid löst, in farblosen, kurzen, hexagonalen Prismen, die sich bei hoher Temperatur, sowie an der feuchten Luft und mit Wasser (zu Silicooxalsäure) zersetzen.

Schwefelsilicium oder Siliciumdisulfid, SiS_2 .

Leitet man über ein weissglühendes Gemisch von Siliciumdioxid und Kohle in einer Porzellanröhre Schwefelkohlenstoffdämpfe, so erhält man seidenglänzende, biegsame, unverändert sublimirbare Nadeln von Siliciumdisulfid. Dieselben entstehen auch beim Erhitzen von amorphem Silicium mit Schwefel. Der Körper, welcher sich schon an feuchter Luft zersetzt, wird durch Wasser in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt. Siliciumchlorsulfhydrat, $\text{SiCl}_3\text{.SH}$ bildet sich beim Durchleiten eines dampfförmigen Gemisches von Siliciumchlorid und Schwefelwasserstoff durch eine rothglühende Röhre: $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{SiCl}_3\text{.SH} + \text{HCl}$. Farblose, an der Luft rauchende und höchst unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 96° .

Stickstoffsilicium oder Siliciumnitrid, Si_2N_3 .

Erhitzt man krystallisiertes Silicium in einem Stickstoffstrome zur Weissglut, so treten die Elemente zu einem weissen, amorphen Pulver (Si_2N_3)_n zusammen, welches nicht schmelzbar und durchaus glutbeständig ist. An feuchter Luft zersetzt es sich jedoch allmählich unter Entweichen von Ammoniak; schmelzendes Kali zerlegt es in Kaliumsilicat und Ammoniak.

Kohlenstoffsilicium oder Siliciumcarbid, $(\text{SiC})_n$.

Diese gewöhnlich „Carborundum“ genannte Substanz wurde von dem Amerikaner Acheson entdeckt und von Mühlhäuser 1892 genauer untersucht. Siliciumcarbid entsteht beim Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Siliciumdioxid (Quarz); der Ueberschuss des letzteren wird durch ein Gemisch von kochender Salpeter- und Flusssäure ausgezogen. Um die zu einer Darstellung erforderliche hohe Temperatur (ca. 3500°) zu erzielen, bedient man sich des elektrischen Ofens von Cowles, indem man etwa sechs Stunden den elektrischen Strom vermittelt armdicker Kohlenelektroden und eines Kerns von nussgrossen Cokesstücken durch ein Gemisch von Glassand und Cokespulver hindurchleitet, welches sich in 2 Meter langen und 1 Meter breiten Ofentrögen aus feuerfesten Ziegeln befindet. Die Reaction vollzieht sich gemäss der Gleichung: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$; nach dem Erkalten des Ofens findet man, um den zur Stromleitung benutzten Kern von Cokeselektroden herum concentrische Schichten von Graphit (entstanden aus SiC, dessen Silicium verdampfte), krystallisiertes und amorphes Carborundum. Dasselbe bildet in ganz reinem Zustande durchsichtige farblose rhombische Krystalltafeln mit glasglänzendem Bruch, vom spec.

Gew. 3.22; es ritzt den Rubin mit Leichtigkeit. Aeusserst beständig, unlöslich in Säuren, wird es von Luft oder Schwefeldampf bei 1000° nicht angegriffen; Chlor wirkt bei 600° nur langsam, rascher bei 1000° ein. Kalihydrat verwandelt das Carborundum bei Rothglut allmählich in Kaliumcarbonat und -silicat.

In Folge seiner Härte, die nur derjenigen des Diamants und des Borcarbids (s. d.) nach steht, ist Carborundum das vorzüglichste Schleifmittel geworden, wirksamer als Schmirgel; man verwendet es theils in Pulverform, theils nachdem man es durch Zusammenbrennen mit etwas feuerfestem Thon in Form von Schleifstein oder Rädern gebracht hat. 1896 wurden bereits 600 Tonnen Carborundum hergestellt.

Auch Siliciumverbindungen der Metalle, Silicide, bilden sich in manchen Fällen durch directe Vereinigung der Componenten. So entstehen Eisensilicid SiFe_2 und Chromsilicid SiCr_2 als weisse, spröde, krystallinische Legirungen.

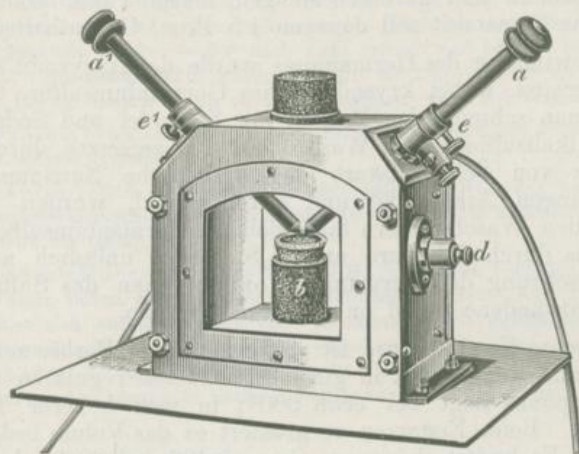
Elektrische Schmelzöfen.

Wie man einerseits im raschen Verdunsten der Gase unter vermindertem Druck ein werthvolles Hilfsmittel gefunden hat, das seit 1877 gestattet, fast sämtliche Gase zu condensiren (vgl. S. 59), und wie man sich so dem „absoluten Nullpunkt“ bis auf ein Geringes genähert hat — so ist andererseits in dem elektrischen Schmelzofen ein Heizapparat construirt worden, der die höchsten bisher zugänglichen Temperaturen noch um ein Bedeutendes zu überschreiten gestattet und leicht eine Temperatur von ca. 3000° liefert. In diesem Ofen schmilzt und verflüchtigt sich nahezu Alles. Eine höchst einfache Form wurde von Moissan benutzt, und besteht aus zwei über einander gelegten Kalkplatten, deren untere eine Längsrinne hat, welche die Elektroden aufnimmt; in der Mitte der unteren Kalkplatte befindet sich eine Höhlung von beliebiger Grösse, welche die Substanz aufnimmt. In einem solchen Ofen erzielt man mit einem Flammenbogen von 450 Ampères und 70 Volts eine Temperatur von ca. 3000° . Bei Benützung des Ofens sind die Leitungsdrähte auf's sorgfältigste zu isoliren und die Augen durch dunkle Gläser gut zu schützen. Im Ofen schmelzen Kalk, Strontian und Magnesia bei 2500° in kürzester Zeit und scheiden sich beim Erkalten in Krystallen aus. Bei 3000° fliesst der Kalk des Ofens selbst wie Wasser, und wird zugleich theilweise durch die Kohle zu Calcium reducirt. Chromoxyd und magnetisches Eisenoxyd schmelzen bei 2250° . Bei Anwendung starker Ströme verflüchtigen sich auch Platin, Gold, Mangan, Uran, Silicium und Kohlenstoff. Anscheinend leisten nur einige Verbindungen von Metallen mit Bor, Silicium oder Kohlenstoff der Verflüchtigung bei diesen Hitzegraden Widerstand.

Ausser zur Darstellung von Carbiden, wie Calciumcarbid und Siliciden, wie Carborundum, dürfte der elektrische Ofen auch zur Reindarstellung schwer schmelzbarer Metalle, wie Chrom, Wolfram u. a. technische Verwendung finden.

Fig. 110 zeigt einen elektrischen Versuchsschmelzofen (für ca. 100 Ampère), der sich zur Ausführung kleinerer Schmelzoperationen, die man durch dunkle Gläser verfolgen kann, sehr gut eignet. Der Ofen besteht aus einem in Eisen gefassten Mantel von feuerfestem Thon und hat beiderseits Thüren von Glimmerplatten. Durch eine Oeffnung im Boden lässt sich der feuerfeste Block b, welcher den Versuchstiegel trägt, mittelst einer Stellschraube auf und ab bewegen. In den Tiegel (aus Kohle, Kalk, Magnesit) sind die beiden Kohlelektroden a und a¹

Fig. 110.



gerichtet, in welche der Strom durch die Klemmschrauben e und e¹ eintritt; an den Enden der Elektroden sind hölzerne Knöpfe zur Regulirung angebracht; dem Lichtbogen kann man mit Hilfe eines starken Magneten jeden Weg geben.

17. Germanium.

Ge = 72.5.

Auf das periodische System der Elemente gestützt, hatte Mendelejeff bereits 1871 die Existenz eines Elementes mit dem Atomgewicht 73 vorausgesagt, welches eine zwischen Scilium und Zinn vorhandene Lücke auszufüllen habe. Dem hypothetischen Elemente legte er den Namen „Ekasilicium“ bei und gab die Zusammensetzung sowie Eigenschaften seiner Verbindungen durch Interpolation aus denjenigen der im System benachbarten Elemente zum voraus an.

Im Sommer 1885 zeigte sich auf der „Himmelfürst-Fundgrube“ bei Freiberg ein noch nicht beobachtetes Silbererz, der Argyrodit, dessen nach dem üblichen Gang vorgenommene Analyse bei sorgfältigster Ausführung mit einem Fehlbetrag von 6 bis 7 Procent abschloss. Cl. Winkler,

welcher diese Untersuchung ausführte, stellte nach einigem Bemühen fest, dass der Verlust von einem noch unbekanntem Elemente herrühre, welches er „Germanium Ge“ nannte und das nach der Bestimmung seines Atomgewichts zu 72.5 und dem Studium seiner Verbindungen genau an die Stelle des hypothetischen „Ekasiliciums“ trat.

Der Argyrodit, dessen Vorkommen leider bald erschöpft war, erwies sich als ein Sulfosalz des Germaniums von der Zusammensetzung $\text{GeS}_2 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$. Eine nahezu gleiche Formel hat auch der Confieldit $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$. In einem anderen seltenen Mineral, dem Euxenit, wurde das Germanium in sehr geringen Mengen, neben Titan, beobachtet. Der amerikanische Samarskit soll dagegen 1.5 Proc. Ge enthalten.

Zur Gewinnung des Germaniums wurde der Argyrodit im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei krystallinisches Germaniumsulfid, GeS_2 , sublimirt; oder man schmolz das Mineral mit Schwefel und Soda, löste die gebildeten Alkalisulfosalze in Wasser auf, und zersetzte durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure das sämtliche Natriumsulfid. Die Verunreinigungen, Arsensulfid und Antimonsulfid, wurden gefällt, im Filtrat und den Waschwässern fand sich das Germaniumsulfid GeS_2 und wurde daraus durch Salzsäure und H_2S , die es unlöslich machen, gefällt. Zur Isolirung des Germaniums oxydirt man das Sulfid, und reducirt das entstandene Oxyd im Wasserstoffstrom.

Metallisches Germanium ist von grauweisser Farbe, zeigt schönen Metallglanz und krystallisirt in gut ausgebildeten regulären Oktaedern. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 900° ; in weit höherer Temperatur verdampft es. Beim Erstarren vergrössert es das Volum bedeutend und krystallisirt. Es besitzt das spec. Gew. 5.496 bei 20.4° , hat bei 210° die spec. Wärme 0.0772, welche der Atomwärme 5.58 entspricht. — Vor dem Löthrohr schmilzt es zu einer Kugel, die weisse Dämpfe von Dioxyd GeO_2 ausstösst. Es ist unlöslich in Salzsäure, löst sich aber in Königswasser. Von Salpetersäure wird es in weisses Oxyd übergeführt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in ein wasserlösliches Sulfat. Durch concentrirte Kalilauge wird es nicht angegriffen.

Sauerstoffverbindungen des Germaniums.

Wie der Kohlenstoff und das Zinn, bildet auch das Germanium Oxydul- und Oxydverbindungen: die ersteren gehen unter Sauerstoffaufnahme leicht in die letzteren über.

Germaniumoxydul, GeO . Durch Zersetzung des Chlorürs GeCl_2 mit Alkalilauge und Erhitzen des gelben Niederschlags von Oxydulhydrat im Kohlendioxidstrom als grauschwarzes Pulver. Salzsäure gibt eine energisch reducirende und bleichende Lösung.

Germaniumdioxyd, GeO_2 . Beim Verbrennen des Metalls, dem Rösten des Sulfids oder der Oxydation derselben mit concentrirter Salpetersäure. Am reinsten durch Zersetzen des Chlorids GeCl_4 mit Wasser in der Kälte als dichtes, sandiges weisses Pulver; das feuerbeständige Oxyd hat nach dem Glühen bei 18° das spec. Gew. 4.703. Auch das geglühte Oxyd löst sich noch in Wasser, bei 20° in 247 Theilen, bei 100° in 95 Theilen; durch Verdunsten der Lösung erhält man das Oxyd in kleinen, doppelbrechenden Krystallen. Kalilauge nimmt das Oxyd leicht unter Bildung eines Alkalisalzes auf. Salze des Germaniumdioxyds mit Sauerstoffsäuren konnten bisher ebenso wenig wie Hydrate in reinem Zustand erhalten werden.

Halogenverbindungen des Germaniums.

Germaniumfluorid, GeF_4 . Beim Auflösen von Germaniumdioxid in wässrigem FH erhält man in weissen, warzigen Krystallen ein Hydrat $\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welches beim Eindampfen seiner Lösung in Oxyd übergeht. Beim Erhitzen des Oxyds mit Flussspath und Schwefelsäure entweicht GeF_4 als stechend riechendes, mit Feuchtigkeit Nebel bildendes Gas.

Germaniumchloroform, GeCl_3H . Wird durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Metallpulver oder Sulfür als farblose, dünne Flüssigkeit erhalten, welche bei etwa 72° siedet. Mit Wasser zersetzlich.

Germaniumchlorid, GeCl_4 . Aus Germanium mit Chlor, in welchem fein gepulvertes Metall sich schon bei gewöhnlicher Temperatur entzündet, oder durch Destillation mit dem achtfachen Gewichte Quecksilberchlorid. Farblose, bewegliche an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht erstarrt und bei 87° siedet; spec. Gew. 1.887 bei 18° . Die Dampfdichte wurde bei $301^\circ = 7.43$, bis $739^\circ = 7.44$ gefunden, während sich für die Formel $\text{GeCl}_4 = 7.40$ berechnet. Gibt mit Wasser GeO_2 .

Germaniumbromid, GeBr_4 . Bewegliche, stark rauchende Flüssigkeit. Erstarrt bei ca. 0° zu weissen Krystallen.

Germaniumjodid, GeJ_4 . Zerfliessliches gelbes Pulver, das bei 144° schmilzt und zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dampfdichte in siedendem Schwefel gef. 20.43 (ber. 20.02 für GeJ_4).

Germaniumfluorwasserstoff, GeF_6H_2 , bildet sich beim Einleiten des Tetrafluorids in Wasser, neben gelöst bleibendem Germaniumdioxid. Aus der stark sauren Lösung scheidet sich auf den Zusatz eines Kaliumsalzes als durchscheinende Gallerte Kaliumgermaniumfluorid GeF_6K_2 aus, welches wasserfrei ist und getrocknet ein zartes weisses Krystallmehl bildet. Es ist bei 100° schon in 34 Theilen Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in hexagonalen Tafeln, beim Verdunsten in zugespitzten Prismen.

Schwefelverbindungen des Germaniums.

Germaniumsulfür, GeS , entsteht beim starken Erhitzen des Sulfids in einem Wasserstoffstrom und konnte daher direct aus dem Argyrodit gewonnen werden. Sublimirt zu dünnen Tafeln oder gefiederten Krystallgebilden, im auffallenden Lichte grauschwarz und metallglänzend, im durchscheinenden gelbroth und vollkommen durchsichtig. Zerfällt durch sehr heftiges Glühen in Wasserstoff zu Schwefel und schönen Octaedern von Germanium. Dampfdichte des GeS gef. 3.54 bei 1100° , ber. 3.60.

Germaniumsulfid, GeS_2 . Aus stark salzsaurer Lösung des Dioxids mit H_2S als voluminöser, weisser Niederschlag. Ebenso bei Zersetzung eines Sulfosalzes mit einer Mineralsäure. Das Sulfid ist in Wasser nicht ganz unlöslich (in 222 Theilen löslich) und kann daher ohne Verlust nur durch mit H_2S gesättigte verdünnte Säuren ausgewaschen werden, die man durch gleicherweise gesättigten Alkohol verdrängt. Getrocknet bildet das Sulfid ein weisses Pulver. — Seine schwach saure Lösung enthält das Sulfid in colloidalen Zustande und gibt mit Metallsalzen eigenartige Reactionen. Das Germaniumdisulfid zersetzt sich, sowohl gelöst, wie an feuchter Luft unter Schwefelwasserstoffentwicklung. In Alkalien und alkalischen Sulfiden ist es (unter Bildung von Sulfosalzen) leicht löslich. Wie schon bemerkt, ist auch der monoclin krystallisirende Argyrodit (specif. Gew. 6.1) ein solches Sulfosalz. — Da empfindliche und scharfe Reactionen auf Germanium einstweilen nicht bekannt sind, benutzt man zu seiner Erkennung das Sulfid in der bereits oben angegebenen Weise. Zur quantitativen Bestimmung dieses seltenen Elements führt man das Sulfid ins Dioxid über.

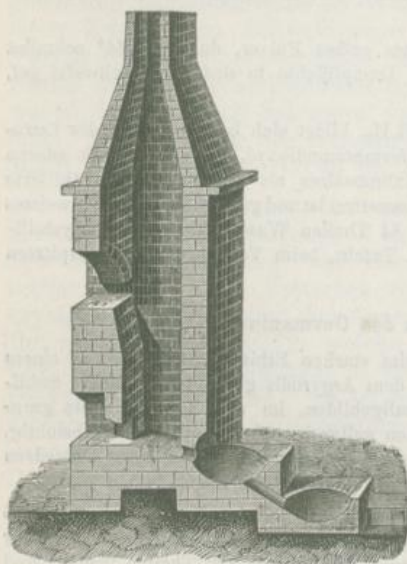
18. Zinn.

Sn = 119.1.

Das Zinn (stannum) findet sich in der Natur kaum jemals gediegen vor, sondern fast stets als Zinndioxyd oder Zinnstein, SnO_2 , dessen quadratische, gewöhnlich durch Mangan oder Eisen braun bis schwarz gefärbte Zwillingskrystalle oder faserige Massen an verschiedenen Orten in den älteren krystallinischen Gesteinen und deren Zersetzungsproducten auftreten.

Obwohl nicht gediegen vorkommend, gehört das Zinn doch zu den Metallen, die schon den Alten bekannt waren, welche seine Verwendung zu Bronze sehr wohl kannten. Sie holten das Zinn, das im Gegensatz zu dem Blei oder „plumbum nigrum“, als „plumbum candidum“ bezeichnet wurde, aus seinen Gruben in Cornwallis. Andere Fundstätten des Zinnsteins sind das Erzgebirge, die Inseln Banca und Biliton, sowie Peru und Australien.

Fig. 111.



Zunächst wird das Zinnerz durch Pochen und Schlämmen von der anhängenden Gangart, und hierauf durch Rösten von Schwefel und Arsen möglichst befreit. Letztere Operation nimmt man in Oefen mit rotirendem Heerd vor, wodurch das Umrühren der Masse bewerkstelligt wird und fängt die arsenige Säure in besonderen Kammern auf. Dem Rösten folgt ein nochmaliges Schlämmen mit Wasser, zuweilen auch eine Behandlung mit roher Salzsäure zur Entfernung von Kupfer, Eisen und Wismuth. Hierauf verschmilzt man das vorbereitete Erz unter Zusatz von Holzkohle, welche die Reduction bei hoher Temperatur bewirkt in Schacht- oder Flammöfen ($\text{SnO}_2 + 2\text{C} = \text{Sn} + 2\text{CO}$). (Fig. 111.) Das erhaltene

Robzinn wird zur Reinigung nochmals bei möglichst niedriger Temperatur umgeschmolzen, wobei das reine Metall in ein vor dem Ofen befindliches Reservoir abfließt, während die weniger leichtflüssigen Metalle mit etwas Zinn zurückbleiben. Schliesslich rührt man das geschmolzene Zinn während einer gewissen Zeit mit frischen Holzstangen um: alle leichter oxydirbaren Metalle, deren Anwesenheit Glanz und Festigkeit des Zinns beeinträchtigt, gehen hierbei als Schaum an die Oberfläche, während reines Zinn zurückbleibt. Das Banca-Zinn ist fast chemisch rein, allein auch das deutsche und englische Zinn enthält nach mehr oder weniger sorgfältiger Reinigung 98–99 Procent. Weltproduction: Jährlich etwa 70.000 Tonnen.

Das Zinn ist ein lebhaft glänzendes, fast silberweisses Metall, welches bei 233° schmilzt und sich bei etwa 1500° verflüchtigt. Specif. Gew. des geschmolzenen und wieder erstarrten Zinns 7.29 bei 13° . Es

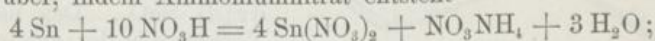
erstarrt krystallinisch und gibt beim Biegen seiner Barren durch Reiben der Krystalltheilchen ein eigenthümliches Geräusch, das „Zinngeschrei.“

Krystalle, vom spec. Gew. 7 durch den galvanischen Strom aus Zinnchlorür abgeschieden, gehören dem quadratischen System an. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und dehnbar, sodass man es in Blattform (Stanniol) auswalzen kann; bei 100° lässt es sich noch zu Draht ausziehen, bei 200° dagegen wird es spröde und brüchig. In eine eigenthümliche Modification, das pulverförmige sogenannte graue Zinn, mit dem niedrigeren spec. Gew. 5·8 geht das Zinn vom spec. Gew. 7·29 über, wenn man es einer anhaltenden starken Winterkälte aussetzt oder auch nur seine Temperatur vorübergehend auf — 40° erniedrigt; durch Erwärmen wandelt sich das graue Zinn wieder in solches vom specif. Gew. 7 oder 7·29 um.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Zinn weder in der Luft noch im Wasser, erst nach dem Schmelzen überzieht es sich mit einer dünnen Oxydschicht und bei starkem Erhitzen an der Luft verbrennt es mit weissem, intensiven Licht zu Zinndioxyd SnO_2 . Heisse Salzsäure löst es unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür



verdünnte kalte Salpetersäure führt es langsam in salpetersaures Zinnoxydul über, indem Ammoniumnitrat entsteht



concentrirte Salpetersäure oxydirt es, ohne es zu lösen, zu weisser, pulveriger Metazinnsäure. Auch Kalilauge bildet beim Erwärmen mit Zinn das lösliche Kaliumstannat.

Zinn dient zu Gefässen für häuslichen und technischen Gebrauch, in Blattform benutzt man es als Stanniol; ferner zum Verzinnen von Kupfer und Messing (die man in das geschmolzene Metall eintaucht), oder von Eisen (Weissblech); endlich zu Legirungen (Bronze).

Sauerstoffverbindungen des Zinns.

Das Zinn bildet zwei wichtige Verbindungsreihen: diejenige des basischen Zinnmonoxyds oder Zinnoxyduls, auch als Stannoverbindungen bezeichnet, und diejenige des Zinnoxyds, welches je nach Umständen als basisches oder saures Oxyd auftritt und die Stanniverbindungen liefert.

Zinnoxydul, SnO . Stannosalze, wie Zinnchlorür SnCl_2 , geben auf Zusatz eines Alkalicarbonats in wässriger Lösung einen schon an der Luft sich rasch oxydirenden weissen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat SnO_2H_2 , der in Ammoniak nicht, aber in Kalilauge leicht als Zinnoxydulkali löslich ist. Aus der verdünnten alkalischen Lösung scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul SnO schon bei gewöhnlicher Temperatur bald in dunkeln glänzenden, luftbeständigen Krystallen, Würfeln mit Dodekaederflächen, wieder aus. Ein Theil des gelösten Zinnoxydulhydrats wird jedoch durch den Luftsauerstoff zu zinnsaurem Kali oxydirt. Ueberschreitet aber die Concentration der Kalilauge eine gewisse Grenze (bei 15° ca. 30 Proc., bei höherer Temperatur schon mit

geringerem Kaligehalt), so wird das Zinnoxidul durch das Kali in metallisches Zinn und auskrystallisirendes zinnsaures Kali zerlegt. Aehnlich wie Kali wirken Basen, die wie Natron und Baryhydrat das Zinnoxidulhydrat zu lösen vermögen, während Ammoniak die Umwandlung des Oxydulhydrats in wasserfreies Oxyd bewirkt. Das Oxydulhydrat verliert seinen Wassergehalt schon beim Auswaschen mit Wasser unter Luftabschluss, indem es sich bräunt. Beim Erhitzen entzündet sich das Zinnoxidul und verbrennt zu Zinndioxyd.

Die beim Auflösen des Zinnoxiduls oder des Hydrats in Säuren sich bildenden Salze werden theilweise auch durch directes Auflösen

Fig. 112.

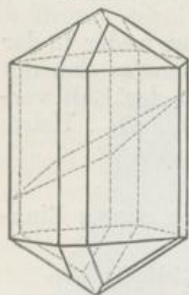
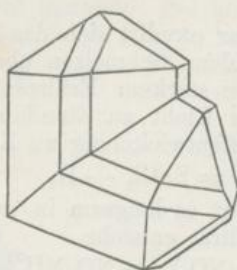


Fig. 113.



von Zinn erhalten, z. B. Zinnchlorür (Stannoehlorid) beim Erwärmen von Zinn mit concentrirter Salzsäure: $\text{Sn} + 2\text{ClH} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$; die Stannosalze gehen unter Sauerstoffaufnahme leicht in Stannisalze über und sind daher energisch wirkende Reduktionsmittel.

Zinndioxyd (Stannioxyd, Zinnsäureanhydrid), SnO_2 . Das natürliche Vorkommen des quadratischen Zinnsteins (Fig. 112, 113) wurde

oben besprochen. Zweckmässig wird Zinndioxyd dadurch gewonnen, dass man erhitzte Gebläseluft über geschmolzenes Zinn leitet, und das mitgeführte Verbrennungsproduct, SnO_2 , in einer Kammer sammelt. Ebenso erhält man Zinndioxyd, wenn man das Oxydationsproduct des Zinns durch Salpetersäure glüht (quantitative Bestimmung des Zinns). Es bildet ein amorphes, weisses Pulver, specif. Gew. 6.71, nicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, sowie in wässrigen Säuren und Alkalien. Das Zinndioxyd lässt sich in 3 verschiedenen Krystallformen erhalten; es ist „isotrimorph“ mit Titandioxyd. Beim Glühen in einem Chlorwasserstoffstromer nimmt es die Krystallform des quadratischen Zinnsteins an, der isomorph mit dem Rutil ist; durch sehr starkes Erhitzen mit geschmolzenem Phosphorsalz erhält man es in der Form, welche der Anatas hat; die Zersetzung endlich des SnCl_4 mit Wasserdampf liefert Krystalle von der Form des Brookits. Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat führt es in lösliche zinnsaure Salze, SnO_3K_2 und SnO_3Na_2 , über.

Zinnsäure (Zinnoxidhydrat), SnO_2H_2 oder SnO_3H_2 . Setzt man zu der wässrigen Lösung des Zinntetrachlorids Natriumcarbonat oder Ammoniak, so erhält man einen weissen, in Wasser nicht ganz unlöslichen und gegen Lakmus sauer reagirenden Niederschlag von Zinnoxidhydrat. Die Zinnsäure löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in verdünnten Alkalien. Im letzteren Falle entstehen die wasserlöslichen Alkalistannate (zinnsauren Alkalisalze), welche mit anderen Metallsalzen unlösliche Stannate geben. Kaliumstannat, $\text{SnO}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in farblosen monoclinen Prismen.

Natriumstannat (Praeparirsalz), $\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, wird entweder aus Zinnstein direct durch Schmelzen mit Natronhydrat, oder aus Zinn ebenso mit Soda und Natronsalpeter dargestellt. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung erhält man es in grossen hexagonalen Krystallen, die sich in heissem Wasser schwerer lösen, wie in kaltem (welches ein gleichfalls krystallisirbares, an der Luft verwitterndes Hydrat $\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ enthält). Dieses Salz wird in der Kattundruckerei benutzt.

Während sich Zinn in verdünnter Salpetersäure zu Stannonitrat löst (s. o.), wird es durch concentrirte Salpetersäure in ein unlösliches Pulver, die „Metazinnsäure“, übergeführt, welche wie die gewöhnliche in Salpetersäure lösliche Zinnsäure je nach Umständen ebenfalls den Hydratformeln SnO_4H_4 oder SnO_3H_2 entsprechen kann, sich aber sonst von der anderen Modification durchaus unterscheidet und mit Alkalien Salze von geringer Krystallisationsfähigkeit bildet. Das Natronsalz wird durch überschüssige Natronlauge wieder abgeschieden, während das Präparirsalz (s. o.) in Natronlauge löslich ist.

Die Zinnsäure wandelt sich in salzsaurer Lösung langsam in die Metazinnsäure um. Beide Zinnoxidhydrate geben beim Erhitzen Zinnoxid.

Halogenverbindungen des Zinns.

Man kennt zwei Reihen von Zinnsalzen, welche sich entweder vom Zinnoxidul oder Zinnoxid ableiten.

Zinnfluorür, SnF_2 . Durch Eindampfen von Oxydulhydrat mit wässrigem Fluorwasserstoff, oder direct aus Zinn; bei Luftabschluss kleine, glänzende, monocline Tafeln. Mit anderen Metallfluoriden gibt das Zinnfluorür gut krystallisirende Doppelsalze ($\text{SnF}_4(\text{NH}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Zinntetrafluorid, SnF_4 . Für sich unbekannt; eine Lösung von Zinnsäure in wässrigem FIH coagulirt beim Erhitzen und gibt FIH ab. Dagegen kennt man als gut krystallisirende Doppelsalze die Fluostannate (Zinnfluoride) SnF_6M_2 , welche mit den Silicium- und Titanfluoriden isomorph sind: Kaliumzinnfluorid $\text{SnF}_6\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ aus Kaliumstannat SnO_3K_2 und FIH ; Blättchen oder rhombische Pyramiden, in heissem Wasser leicht löslich. Natriumzinnfluorid, SnF_6Na_2 , glänzende Krystallaggregate. Ammoniumzinnfluorid, $\text{SnF}_6(\text{NH}_4)_2$, rhomboëdrische Krystalle. Das Baryumdoppelsalz ist schwer löslich, Strontium- und Calciumsalz krystallisiren monoclin.

Zinnchlorür, SnCl_2 . Nach dem Auflösen von Zinn in heisser conc. Salzsäure, Eindampfen und Erkalten scheidet sich wasserhelles monoclines Zinnsalz, $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ab, in reinem Wasser äusserst löslich und im eigenen Krystallwasser schon bei 40° schmelzend. Es gibt das Wasser im Vacuum über Schwefelsäure ab, indem SnCl_2 zurück bleibt, das man auch direct durch Erhitzen von Zinn in ClH oder mit Quecksilberchlorid erhält. SnCl_2 ist eine weisse, durchscheinende Masse, die bei 249° schmilzt und bei 606° unzersetzt siedet. Der Dampf scheint bei tieferen Temperaturen Moleküle Se_2Cl_4 zu enthalten, ist aber theilweise schon in solche SnCl_2 zerfallen, aus denen er bei höherer Temperatur ausschliesslich besteht. — Die Lösung wirkt energisch reducirend, und nimmt auch aus der Luft Sauerstoff auf, indem sich basisches, in Säuren lösliches Zinnchlorür $2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ausscheidet: $3\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{SnCl}_4 + 2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; ist

überschüssige Salzsäure zugegen, so entsteht nur Zinnchlorid. — Aus Quecksilberchloridlösung wird durch angesäuertes Zinnchlorür zuerst Quecksilberchlorür gefällt, welches in metallisches Quecksilber übergeht: $2 \text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$; $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2 \text{Hg} + \text{SnCl}_4$. (Qualitative Reaction auf Zinn, wie auf Quecksilber). Mit anderen Chloriden gibt Zinnchlorür gut krystallisirende Doppelchloride ($\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2 + (\text{H}_2\text{O})$).

Zinntetrachlorid, SnCl_4 . Aus Zinn oder Zinnchlorür und Chlorgas. Auch aus Zinnoxid oder -oxydhydrat und Salzsäure. Farblose, leicht bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit („spiritus fumans Libavii“), welche von überschüssigem Chlor befreit bei -33° erstarrt und bei 114° siedet. Specif. Gew. 2.234. Mit Wasser bildet das Tetrachlorid krystallinische Hydrate, zunächst $\text{SnCl}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Zinnbutter), die sämmtlich in Wasser löslich sind. Die sehr verdünnte wässrige Lösung gibt rasch beim Kochen, allmählich beim Stehen, einen Niederschlag von Metazinnsäure: $\text{SnCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_4\text{H}_4 + 4 \text{HCl}$. Zinntetrachlorid vereinigt sich mit vielen Chloriden zu krystallinischen Verbindungen z. B. $\text{SnCl}_4 + 2 \text{SnCl}_2$, grosse gelbe Krystalle aus Zinnsulfid und Chlor; $\text{SnCl}_4 + 2 \text{NOCl}$, starkglänzende Octaeder; $\text{SnCl}_4 + \text{POCl}_3$, Krystalle, Schmp. 58° und Siedepunkt 80° ; $\text{SnCl}_4 + 2 \text{NH}_3$ weisses unzersetztes sublimirendes, und in Wasser unzersetzt lösliches Pulver. Zinnchlorwasserstoff $\text{SnCl}_4\text{H}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt als bei 19° schmelzende grossblättrige Krystallmasse aus einer mit Chlorwasserstoff gesättigten, concentrirten Lösung von Zinntetrachlorid. Das Ammoniumzinnchlorid (in der Färberei „Pinksalz“ genannt) $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2$, aus Zinntetrachlorid- und conc. Salmiaklösung, bildet kleine, luftbeständige Octaeder.

Entsprechende Verbindungen gibt Zinn auch mit Brom und Jod.

Zinnbromür, SnBr_2 . Aus Zinn und BrH als gelblich durchscheinende Masse Smp. 216° . Siedep. 619° . Zinntetrabromid, SnBr_4 . Aus Zinn und Brom unter Feuererscheinung. Weisse Krystallmasse, Schmp. 33° , Sdp. 203° . Zerfliesslich. $\text{SnBr}_4\text{H}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (Zinnbromwasserstoff) bildet Salze.

Zinnjodür, SnJ_2 . Aus Zinn und Jodwasserstofflösung. Rothgelbe Nadeln. Schmp. 316° . Flüchtig. Zinntetrajodid, SnJ_4 . Aus Zinn und Jod bei 50° . Rothe, sublimirbare Octaeder. Schmp. 146° . Siedep. 295° . Verbindungen desselben mit Metalljodiden wurden nicht erhalten.

Salze des Zinns mit Oxysäuren.

Stannonitrat, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, bildet sich beim Auflösen von Zinn in kalter verdünnter Salpetersäure. Zerfliessliche Krystalle erhält man beim Auflösen des Oxyduls in Salpetersäure (1:20 specif. Gew.) und Abkühlen.

Stannosulfat, SnSO_4 , durch Lösen von Zinn oder SnO in wenig verdünnter Schwefelsäure, in kleinen körnigen Krystallen.

Stanninitrat $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ durch Auflösen von Zinnsäure in mässig concentrirter Salpetersäure. Glänzende Schuppen. Die Lösung coagulirt bei 50° .

Stannisulfat, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Scheidet sich beim Einengen der Lösung von gelatinösem Zinnoxidhydrat in verdünnter Schwefelsäure

krystallinisch aus. Zerfliesslich und in wenig Wasser löslich, wird es durch viel Wasser zersetzt.

Stanniphosphat und -arseniat lösen sich weder in Wasser, noch in Salpetersäure, wovon man zur analytischen Trennung resp. Beseitigung des Phosphors und Arsens aus Analysenproben Gebrauch macht, indem man die betreffende Probe nach Zusatz von granulirtem Zinn mit Salpetersäure auf dem Wasserbad digerirt.

Schwefelverbindungen des Zinns.

Zinnsulfür, SnS . Aus Zinn und Schwefel bei sehr hoher Temperatur; im Aussehen dem Bleiglanz ähnlich, hochschmelzend. Specif. Gew. 4.97. Das geschmolzene Sulfür vergrössert beim Erstarren sein Volum beträchtlich. Bei Hellrothglut gibt es einen grünen Dampf. — Aus den Lösungen der Oxydulsalze fällt es als dunkelbrauner amorpher Niederschlag. Derselbe ist leicht in heisser Salzsäure löslich, das krystallinische Sulfür dagegen nur schwierig. In einfach Schwefelalkalien (K_2S) löst es sich nicht ohne weiteres, wohl aber auf Zusatz von Schwefel zu Sulfostannaten: $\text{SnS} + \text{S} + \text{K}_2\text{S} = \text{SnS}_3\text{K}_2$.

Zinnselenür, SnSe , und Zinntellurür, SnTe , besitzen ähnliche Eigenschaften wie das Sulfür.

Zinndisulfid, SnS_2 . Erhitzt man ein Gemenge gleicher Theile Zinnsphäne, Schwefel und Salmiak (letzterer dient zur Mässigung der Reaction) oder leitet man Zinntetrachloriddämpfe mit Schwefelwasserstoff durch eine glühende Röhre, so erhält man krystallisirtes, goldfarbenes Zinndisulfid (welches als Musivgold zum Bronziren Verwendung findet). Nicht ganz unzersetzt sublimirbar: $\text{SnS}_2 = \text{SnS} + \text{S}$. Amorph (und mit Zinndioxyd gemischt) erhält man es beim Einleiten von H_2S in Zinnoxysalzlösungen. Concentrirte Salzsäure löst das gefällte Disulfid zu Zinntetrachlorid, während dasselbe durch Salpetersäure in unlösliche sogenannte Metazinnsäure übergeführt wird; das krystallisirte Disulfid ist gegen diese Agentien beständig. Mit Schwefelalkalien verbindet es sich direct zu wasserlöslichen Sulfostannaten: $\text{SnS}_2 + \text{K}_2\text{S} = \text{SnS}_3\text{K}_2$. Kaliumsulfo (thio) stannat, $\text{SnS}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, erhält man auch durch Erwärmen einer Kaliumsulfidlösung mit Zinn und Schwefel, leicht lösliche, durchsichtige, kaum gefärbte Prismen. Natriumsulfostannat, $\text{SnS}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, gleicht dem Kaliumsalze vollständig. Die wässrigen Lösungen der Sulfostannate werden durch Säuren unter Abscheidung von SnS_2 zersetzt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Zinns dienen das Sulfür und Sulfid, die sich vermittelt ihrer Löslichkeit in Schwefelammonium von den unlöslichen Sulfiden der meisten anderen Metalle trennen lassen; das ähnliche Arsensulfid zieht man eventuell mit Ammoniumcarbonat aus; neben Antimon erkennt man das Zinn, indem man die Metalle aus ihrer Salzlösung durch Zink ausfällt, den Niederschlag möglichst in erwärmter Salzsäure löst, und die erhaltene Lösung auf die Gegenwart von Zinnchlorür mit Quecksilberchlorid prüft, welches von wenig Zinnchlorür in unlösliches Quecksilberchlorür, von einer grösseren Menge des Reagenz dagegen in grauschwarzes metallisches Quecksilber übergeführt wird. Zur quantitativen Bestimmung wird das Zinn in der Regel als Zinnoxid SnO_2 gewogen.

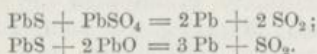
19. Blei.

Pb = 206.9.

Das Blei kommt in der Natur zwar nur ausnahmsweise gediegen vor, ist aber doch seit den ältesten Zeiten bekannt, obwohl man eine scharfe Unterscheidung desselben als „plumbum nigrum,“ von dem Zinn („plumbum candidum“) erst bei Plinius findet. Schon die Römer benutzten das Blei zu Wasserleitungen. Die Ursache seiner frühzeitigen Verwendung ist das häufige Auftreten von Bleierzen, unter welchen der regulär krystallisierende, starkglänzende, mattgraue Bleiglanz, PbS, das wichtigste Ausgangsmaterial für die hüttenmässige Gewinnung des Bleis bildet. Das Schwefelblei findet sich nicht nur als solches, sondern bildet auch zahlreiche Doppelsulfide. Seltener kommt das Blei als Carbonat (Weissbleierz), Sulfat (Anglesit), Chromat (Rothbleierz), Molybdat (Gelbbleierz) u. s. w. vor.

Ein in der Theorie sehr einfaches Gewinnungsverfahren des Bleis beruhte auf der Entschwefelung des Bleiglanzes durch Eisen ($\text{PbS} + \text{Fe} = \text{Pb} + \text{FeS}$); statt des werthvollen Eisens verwandte man dazu Spatheisenstein oder eisenhaltige Hüttenabfälle, doch hat dieses Verfahren wegen der dabei nothwendigen hohen Temperatur keinen Vorzug vor anderen.

Bei der sog. „Röstreactionsarbeit“ röstet man den Bleiglanz so weit, dass nur ein Theil desselben in Bleisulfat und Bleioxyd umgewandelt wird; diese Röstproducte lässt man dann bei erheblich gesteigerter Temperatur mit dem noch vorhandenen Bleiglanz reagiren:



Bei der „Röstreductionsarbeit“ führt man die Schwefelmetalle zunächst vollständig in Oxyde über, und schmilzt das zerschlagene Röstproduct bei geeigneter Temperatur mit Koks im Hochofen (Fig. 114; vgl. Eisen), wodurch das Bleioxyd reducirt wird ($\text{PbO} + \text{C} = \text{Pb} + \text{CO}$) während geeignete Zuschläge das Verschlacken der schwerer reducirbaren Metalle etc. unterstützen.

War der Bleiglanz silberhaltig, so wird dem so gewonnenen Werkblei das Silber entzogen, z. B. indem man letzteres durch Zinkzusatz aus dem geschmolzenen Blei auszieht und in Form einer rasch erstarrenden Legirung von der Oberfläche abschöpft.

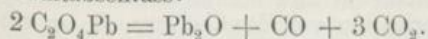
Reines Blei besitzt starken Glanz und eine bläulichweisse Farbe, wird jedoch durch oberflächliche Oxydation an der Luft matt. Lässt man geschmolzenes Blei theilweise erstarren und giesst dann den noch flüssigen Antheil ab, so bekommt man reguläre Octaeder, mitunter auch Aggregate von kleineren Krystallen. Einen sogenannten „Bleibaum“ erhält man durch Einhängen eines Zinkstreifens in eine nicht zu concentrirte Bleizuckerlösung (Fig. 115). Das specif. Gew. des Bleis beträgt je nach den Umständen 11.36—11.39. Das Metall ist zähe und weich, lässt sich auswalzen, aber nicht zu Draht ziehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 334°; schon bei starker Rothglut findet Verdampfung statt und Sieden erfolgt gegen 1600°. — In verdünnter Salpetersäure löst sich das Blei mit grosser Leichtigkeit zu Bleinitrat.

Da sich das Blei an der Luft und in Salzsäure oder Schwefelsäure mit einer dünnen Schichte überzieht, welche die weitere Einwirkung verhindert, benutzt man es zu Röhren und Gefässen aller Art: bei

Wasserleitungen, zu den Bleikammern und Bleipfannen der Schwefelsäurefabrication, für die Darstellung von Fluorwasserstoff. Blei gibt, mit etwa 0.25 Theilen Antimon legirt, Letternmetall. Wegen seines Verhältnisses zu den Edelmetallen braucht man es bei der Gold- und Silbergewinnung. Endlich werden verschiedene Bleisalze: Bleiweiss, Bleizucker, Mennige u. a. aus ihm dargestellt.

Sauerstoffverbindungen des Bleis.

Bleioxydul (Bleisuboxyd), Pb_2O , bildet sich als graue Haut beim Schmelzen des Bleis an der Luft und wird am besten dargestellt durch Erhitzen von oxalsaurem Blei auf 300° bei Luftabschluss:



Samtschwarzes Pulver, zerfällt für sich erhitzt in Pb und PbO , an der Luft geht es beim Erhitzen unter Aufglühen und Weiterglimmen ganz in Bleioxyd PbO über; mit Säuren gibt es nur Bleioxydsalze und pulverförmiges metallisches Blei.

Bleioxyd, PbO . Beim Verbrennen des Bleis an der Luft, beim Gewinnen des Silbers aus Werkblei durch Abtreiben, oder beim anhaltenden schwachen Glühen von Blei an der Luft, oder von Bleicarbonat, bildet sich gelbes Bleioxyd (Massicot), das bei Rothglut schmilzt, und zu einer glänzenden, blättrigen Masse, der Bleiglätte, erstarrt. Aus Bleisalzen fällt durch Ammoniakzusatz Bleioxydhydrat $Pb(OH)_2$ in weissen, mikroskopischen Kryställchen; löst man das Oxydhydrat in kochender Kalilauge, so scheidet sich beim Erkalten rothes Bleioxyd in grauen rhombischen Krystallblättern ab, während durch äusserst langsame Abkühlung rothe, quadratische Krystalle erhalten werden. Die letzteren gehen nahe beim Schmelzpunkt in die gelbe Form über. Das Bleioxyd ist leicht zu Metall reducirbar. — Es hat einen entschieden basischen Charakter, nimmt schon aus der Luft Kohlendioxyd auf, und löst sich, unter Bildung des etwas löslichen Bleioxydhydrats in Wasser mit schwach alkalischer Reaction. Bleioxyd findet vielfache technische Verwendung.

Roths Bleioxyd, Mennige, Pb_3O_4 . Wird im Grossen dargestellt durch längeres Erhitzen von Bleioxyd oder besser Bleiweiss, zu

Fig. 114.

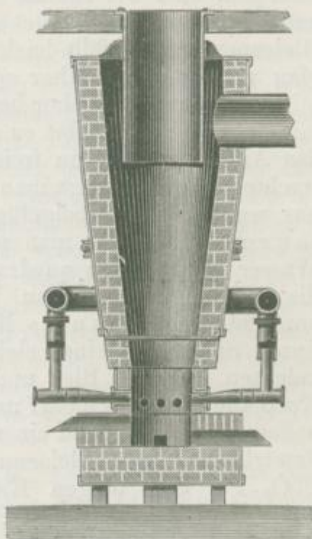
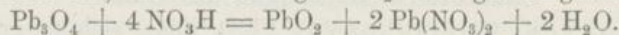


Fig. 115.



dunkler Rothglut (ca. 450°) auf dem Herd eines Flammofens bei Luftzutritt. Scharlachrothes, krystallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen zunächst dunkel färbt und bei höherer Temperatur Sauerstoff unter Rückverwandlung in Bleioxyd abgibt. Dient als Anstrichfarbe.

Bleidioxyd, Bleisuperoxyd, PbO_2 . Verdünnte Salpetersäure wirkt auf Mennige unter Abscheidung von Bleisuperoxyd und Auflösung von Bleinitrat ein; das rückständige PbO_2 wird gut ausgewaschen.



PbO_2 entsteht auch beim Einleiten von Chlor in alkalische Bleilösungen, oder bei Zusatz von Hypochloriten. Sehr rein aus Bleichlorid und Chlorkalk. Es bildet ein dunkelbraunes Pulver vom spec. Gew. 9. Bleisuperoxyd zerfällt leicht in Sauerstoff und Mennige, oder Bleioxyd. Man verwendet es daher zur Fabrication von Zündhölzern, die an einer mit amorphem Phosphor bestrichenen Reibfläche entzündlich sind. Auch mit Schwefel entzündet es sich beim Zusammenreiben. PbO_2 kann als das Anhydrid einer in freiem Zustande nicht erhaltlichen Bleisäure betrachtet werden: trägt man es in geschmolzenes Kaliumhydroxyd, dem nur wenig Wasser beigefügt ist, ein, so löst es sich zu metableisaurem Kali, das man nach dem Erkalten der Schmelze aus wenig Wasser in farblosen quadratischen Krystallen $PbO_3K_2 + 3 H_2O$ erhält, die an der Luft und von Wasser zersetzt werden, unter Rückbildung von PbO_2 . Bleisaueres Natron, PbO_3Na_2 , lässt sich leicht herstellen durch Schmelzen einer elektrolytisch gewonnenen Legirung von äquivalenten Mengen Blei und Natrium, in Eisentiegeln bei Luftzutritt. Auch die Mennige darf man als bleisaueres Bleioxyd: $PbO_2 \cdot 2 PbO$ auffassen, entsprechend einem Orthohydrat $Pb(OH)_4$, während ein schwer darstellbares sog. Bleisesquioxyd Pb_2O_3 wohl nichts anderes ist als: $PbO_3 \cdot Pb$, dem obigen Kalisalz analog. Mit SO_2 gibt Bleisuperoxyd unter Erglühen Bleisulfat $PbSO_4$. Aus Gasgemengen absorbiert es N_2O_4 völlig unter Bildung von $Pb(NO_3)_2$. Ebenso wird CO bei 80° aufgenommen, indem Bleicarbonat entsteht.

Es wird vorgeschlagen (Kassner 1889), den leichten Zerfall des Bleisuperoxyds in Bleioxyd und Sauerstoff zur Gewinnung des letzteren in grossem Maassstabe zu verwerthen. Ein Gemisch von Calciumcarbonat und Bleioxyd verwandelt sich beim Glühen an der Luft schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur unter Sauerstoffaufnahme in bleisaueren Kalk, PbO_4Ca_2 , ein lockeres, gelblichrothes, unlösliches Pulver. Zerlegt man den bleisaueren Kalk, indem man ihn in Wasser suspendirt und Kohlendioxyd einleitet, so zerfällt er in $2 CO_2Ca$ und PbO_2 . Diese Mischung erscheint zur technischen Darstellung des Sauerstoffs geeignet, da das Bleisuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs weit unter Rothglut abgibt, während das Calciumcarbonat hierbei unverändert bleibt; zugleich erhält man Calciumcarbonat und Bleioxyd, die Ausgangsmaterialien, immer wieder zurück.

Wie aus der Existenz und dem Verhalten des Bleioxyds PbO und des Bleisuperoxyds, PbO_2 , ersichtlich ist, verhält sich das Blei in seinen Sauerstoffverbindungen dem Zinn, Silicium und Kohlenstoff durchaus analog. Der vorwiegend metallische Charakter des Bleis tritt dagegen im Fehlen einer Wasserstoffverbindung und in der Unbeständigkeit seines Superoxyds deutlich hervor. In seinen meisten Verbindungen, deren Moleculargrösse übrigens unbekannt ist, fungirt das

Blei als scheinbar zweiwerthiges Element. Die gewöhnlichen Bleioxydsalze entsprechen der Formel PbR_2 . Die Existenz flüchtiger organischer Verbindungen, wie des Bleitetraethyls mit der Molecularformel $Pb(C_2H_5)_4$,¹ in welchen vier einwerthige „Aethylgruppen“ $(C_2H_5)^I$ mit einem Bleiatom verbunden sind, stellt jedoch die Vierwerthigkeit des Bleis, als Maximalwerth, sicher. Auch im Bleisuperoxyd PbO_2 , als dem Anhydrid der in freiem Zustande nicht bekannten Orthobleisäure $Pb(OH)_4$, muss man das Bleiatom als vierwerthig betrachten.

Halogenverbindungen des Bleis.

Bleifluorid, PbF_2 . Fällt auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zu Bleisalzlösungen, als weisses, kaum in Wasser lösliches Pulver.

Bleichlorid, $PbCl_2$. Blei verbindet sich mit Chlor nur sehr träge und wird von concentrirter Salzsäure erst beim Erwärmen und in pulverförmigem Zustand in Chlorblei übergeführt. Letzteres wird am besten als sehr schwer in Wasser lösliche Verbindung durch Fallen von Bleilösungen mit Salzsäure oder Chlornatrium gewonnen. Das Chlorblei scheidet sich als Krystallpulver ab, bestehend aus weissen, seideglänzenden, rhombischen Nadeln oder Blättchen vom spec. Gew. 5·8. Bei Zimmertemperatur löst es sich in ca. 100, bei Siedehitze in 30 Theilen Wasser; von Alkohol- oder schwach salzsäurehaltigem Wasser wird es fast gar nicht aufgenommen, reichlich dagegen von concentrirter Salzsäure. Bei Luftabschluss schmilzt Chlorblei bei 500°, siedet gegen 950° und hat bei ca. 1050° eine der Molecularformel $PbCl_2$ entsprechende Dampfdichte. An der Luft geglüht, verwandelt es sich in ein basisches Chlorid, Pb_2OCl_2 .

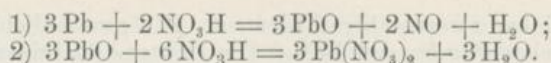
Bleitetrachlorid, $PbCl_4$, od. $PbCl_6H_2$, beim Auflösen von Bleisuperoxyd in stark abgekühlter Salzsäure, oder aus $PbCl_2$ und Chlorgas bei Gegenwart von ClH . Auf Zusatz von Salmiaklösung fällt $PbCl_6(NH_4)_2$ aus, welches mit conc. Schwefelsäure bei 0° ein schweres gelbes Oel von $PbCl_4$ ($D^0 = 3·2$) ausscheidet; dieses erstarrt bei -15^0 und gibt schon bei Zimmertemperatur Chlor ab. Seine concentrirte wässrige Lösung gibt leicht $PbCl_2$ und Cl_2 ; die verdünnte Lösung scheidet PbO_2 ab. (H. Friedrich 1893.)

Bleibromid, $PbBr_2$. Weisses, dem Chlorid ähnliches Krystallpulver (Schmp. ca 500°), das beim Schmelzen an der Luft in gelbes Bleioxybromid Pb_2OBr_2 übergeht.

Bleijodid, PbJ_2 . Aus Bleisalzlösungen den vorigen entsprechend dargestellt, bildet diese Halogenverbindung aus viel heissem Wasser krystallisirt, schön glänzende, gelbe hexagonale Blättchen. Löslich in ca. 200 Theilen kochenden Wassers. Wird beim Erhitzen wie zahlreiche Metallverbindungen dunkler, orangegelb, ziegelroth, schwarzbraun, und schmilzt bei 383°. Mit JH und den Alkalijodidlösungen gibt es krystallisirende, aber durch Wasser wieder zersetzliche Verbindungen, wie z. B. $PbJ_2 \cdot HJ + 5H_2O$.

Salze des Bleis mit Oxysäuren.

Bleinitrat (Salpetersaures Blei), $Pb(NO_3)_2$. Wird dargestellt durch Auflösen von Blei, Bleioxyd oder Bleicarbonat in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen. Für Blei hat man:



Wasserhelle Krystalle, reguläre Octaeder, erhält man aus einer schwach sauren Lösung; aus heissem Wasser dagegen milchweisse Krystalle. Spec. Gew. 4.5. In Wasser unter Temperaturerniedrigung löslich. 100 Theile Wasser lösen bei $10^\circ = 48$ Theile, bei $100^\circ = 140$ Theile Bleinitrat. Kocht man die Lösung mit Bleioxyd, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle des einfach basischen Nitrats $\text{NO}_3 \cdot \text{Pb}^{\text{II}} \cdot \text{OH}$ in weissen Nadeln ab. — Bleinitrat dient zur Darstellung von Stickstoffperoxyd NO_2 oder N_2O_4 , indem es beim Glühen leicht zerfällt:



Beim Erwärmen einer Bleinitratlösung mit metallischem Blei bilden sich basische Bleinitritsalze, wie $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3 \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$.

Bleicarbonat (Kohlensaures Blei), PbCO_3 , findet sich als rhombisches Mineral (Weissbleierz) und wird als ein in reinem Wasser fast unlöslicher Niederschlag beim Eingiessen einer Bleinitratlösung in eine solche von Ammoniumcarbonat oder aus basischen Bleiacetat und CO_2 erhalten. Alkalicarbonate fällen aus Bleilösungen basische Carbonate von wechselnder Zusammensetzung, je nach den Bedingungen; ein solches ist das Bleiweiss, gewöhnlich $\text{Pb}(\text{OH}) - \text{CO}_3 - \text{Pb} - \text{CO}_3 - \text{Pb}(\text{OH})$, welches im Grossen nach mehreren Verfahren gewonnen wird, am einfachsten, indem man durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure eine Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd darstellt und in diese Kohlendioxyd einleitet. Das Bleiweiss ist eine Farbe von starkem Deckvermögen, jedoch giftig und dazu einer langsamen Schwärzung an der Luft (die H_2S in Spuren enthält) ausgesetzt, weshalb man häufig dem Zinkoxyd ZnO oder dem Baryumsulfat SO_4Ba den Vorzug gibt, wenn man weisse Metallfarben braucht.

Bleisulfat, PbSO_4 , kommt als Bleivitriol in rhombischen, mit Schwerspath (Baryumsulfat) isomorphen Krystallen vor und wird als schwere, weisse, krystallinische Fällung bei Zusatz von Schwefelsäure oder Sulfaten zu Bleisalzen erhalten. Es löst sich in ca. 23000 Theilen kalten Wassers, bei Gegenwart von Schwefelsäure fast gar nicht. Von heisser Salzsäure wird es in Chlorblei umgewandelt, von conc. Schwefelsäure etwas gelöst, und ist daher in der in Bleipfannen eingedampften Säure stets in geringer Menge vorhanden. Leicht löst es sich in Natriumhyposulfit und in einigen Ammoniaksalzen, besonders denjenigen der Essigsäure und Weinsäure, wird jedoch aus solchen Lösungen durch Zufügen von Kaliumchromat als chromsaures Blei CrO_4Pb wieder gefällt. Durch Kohle und Wasserstoffgas wird es beim Erhitzen zu Blei reducirt. Zum Nachweis wie auch zur quantitativen Bestimmung des Bleis ist das schwefelsaure Blei wegen seiner Schwerlöslichkeit geeignet.

Bleiphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_3$ und Bleiarseniat $(\text{AsO}_4)_2\text{Pb}_3$ erhält man als weisse in Wasser und Essigsäure unlösliche Niederschläge.

Schwefelblei, PbS .

Bleisulfid (Schwefelblei), PbS , in der Natur als Bleiglanz (s. o.) sehr verbreitet. Es bildet sich bei Zusammenschmelzen von

Blei und Schwefel; ferner beim Fällen einer Bleilösung durch Schwefelwasserstoff als amorphes braunschwarzes Pulver, in Gegenwart von Salpetersäure auch in äusserst feinen Würfeln. Das letztere ist in den meisten verdünnten Säuren, als basisches Sulfid auch in Kalilauge und in Schwefelammonium unlöslich, und diejenige Form, in welcher das Blei meistens zunächst zum Zwecke seines Nachweises abgeschieden wird; aus unlöslichen Bleisalzen, wie dem Carbonat oder Sulfat, wird Bleisulfid durch Digestion derselben mit Schwefelammonium erhalten. Von verdünnter Salpetersäure wird es unter Abscheidung von Schwefel zu Bleinitrat gelöst, von concentrirter zu unlöslichem Bleisulfat oxydirt. Rothes Bleisulfchlorid, $(\text{PbCl}_2)_n(\text{PbS})_m$, entsteht bei Einwirkung von wenig H_2S auf eine salzsaure Lösung des Chlorids. In der Natur findet sich das Blei in Form zahlreicher, Schwermetalle enthaltender Doppelsulfide, so als rhombischer Bleiarsen- (oder Antimon-) glanz, $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot \text{PbS}$ oder $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{PbS}$; als Bleisulfarsenit $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{PbS}$ u. s. w.

Allgemeines über die Kohlenstoffgruppe.

Die in den einzelnen Verticalgruppen des Systems sich mit steigendem Atomgewicht äussernden Unterschiede der Elemente, in Bezug auf elektronegatives und elektropositives Verhalten, sind am geringsten für die Grenzgruppen, wie Halogene und Alkalimetalle. Für die mittleren Gruppen des Systems nehmen dagegen diese Unterschiede zwischen Anfangs- und Endgliedern immer mehr zu und erscheinen am stärksten ausgesprochen in der Mittelreihe, derjenigen, welche mit dem Kohlenstoff beginnt und mit dem Blei abschliesst. Andererseits findet man gerade in dieser Reihe die Werthigkeitserscheinungen in consequentester Weise hervortretend: vierwerthig gegen Wasserstoff, und wenigstens im Maximum auch gegen Sauerstoff, erscheinen diese Elemente, ganz vorzüglich der Kohlenstoff, in den meisten ihrer Verbindungen vierwerthig.

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Kohlenstoff . .	12.00	Graphit 2.25; Diamant 3.6	bisher unschmelzbar	äusserst hoch
Silicium	28.38	oktaedrisch 2.49	sehr hoch	äusserst hoch
Germanium . .	72.5	geschmolzen 5.5	gegen 900°	—
Zinn	119.1	" 7.29	233°	ca. 1500°
Blei	206.9	" 11.39	334°	ca. 1600°

Nur der Kohlenstoff, der als Anfangsglied der Reihe sich von den übrigen Gliedern wiederum durch sein elektronegatives Verhalten auszeichnet, sowie das Silicium, vermögen flüchtige Wasserstoffverbindungen zu liefern, deren mit Wasserstoff höchst gesättigte CH_4 und SiH_4 sind. Die Atome des Kohlenstoffs ziehen sich gegenseitig in ausserordentlich hohem Grade an, wie das aus der Unschmelzbarkeit dieses Elements, seinem sehr kleinen Atomvolum u. s. w. hervorgeht: in Folge dessen können sie sich in grosser Anzahl zusammenlagern, und liefern dann,

indem sie sich mit Wasserstoff und anderen Elementen sättigen, die lange Reihe der sogenannten organischen Verbindungen. In ähnlichem, obwohl weit geringerem Maasse häufen sich auch die Siliciumatome, diese jedoch merkwürdigerweise stets in Verbindung mit Sauerstoff, in den Silicaten an, den Bestandtheilen der Urgesteine und Felsarten.

Mit steigendem Atomgewicht tritt im Germanium, Zinn und Blei der metallische Charakter immer deutlicher und zuletzt vollständig hervor. Die niederen, mit ihrer empirischen Formel dem Kohlenoxyd CO entsprechenden Oxyde GeO , SnO , PbO haben daher durchaus basische Eigenschaften, das Bleioxyd PbO sogar in hohem Maasse. Auch die höheren Oxyde CO_2 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 erscheinen nur noch als verhältnissmässig schwache Säureanhydride. Dieselben werden aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze leicht durch andere Säuren vertrieben; in denselben wässrigen Lösungen beobachtet man leicht hydrolytische Spaltung unter Zerfall in freie Säure und Base.

Gruppe III b. Aluminiumgruppe.

20. Bor.

B = 10.94.

Durch seine Stellung im periodischen System der Gruppe des Aluminiums als deren Anfangsglied zugewiesen, ist das Bor das einzige Glied dieser Verticalreihe, welches noch in ausgesprochener Weise die Eigenschaften eines Metalloids oder säurebildenden Elements besitzt, während schon bei dem benachbarten Aluminium der metallische, basenbildende Charakter in den Vordergrund tritt.

In der Natur begegnet man dem Bor nur in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure B(OH)_3 und deren Salzen, dem monoclinen Tinkal oder Borax, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$, dem Borocalcit, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (od. $6 \text{H}_2\text{O}$), dem regulär-tetraedrischen Boracit $2 \text{B}_3\text{O}_{15}\text{Mg}_3 + \text{MgCl}_2$, und anderen, die sich alle von condensirten Borsäuren ableiten.

Die Natur des complicirt zusammengesetzten Borax blieb lange unklar; erst gegen Mitte des 18. Jahrhunderts erkannte man in ihm eine Natronverbindung des mit Wasserdampf flüchtigen „Sedativsalzes“ (der Borsäure), und 1808 wurde auch das Element dieser Säure, das Bor, von Gay-Lussac und Thénard sowie von Davy isolirt.

In amorpher Form, als kastanienbraunes unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 2.45, welches sich etwas in Wasser auflöst, wird das Bor erhalten, indem man Bortrioxyd B_2O_3 mit 0.6 metallischem Natrium (Borax mit Magnesium ist auch zu empfehlen), behufs Luftabschluss unter einer Kochsalzdecke, glüht, die noch heisse Masse in verdünnte Salzsäure einträgt, das abgeschiedene Bor auswäscht und auf einer Thonplatte trocknet. Man kann auch Borfluorid (s. u.) durch ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase leiten, welches an mehreren Stellen kugelförmig erweitert ist. Erwärmt man Kalium, das man in diese Kugeln

gebracht hat, mässig, indem man den Gasstrom überleitet, so scheidet sich unter Bildung von Fluorkalium Bor ab, welches nach dem Erkalten und Auswaschen der Masse rein zurückbleibt.

Das amorphe Bor löst sich in Aluminium auf, wenn man den Tiegel auf Weissglut erhitzt und gegen Sauerstoffzutritt durch eine Schicht von Kohlenstaub sichert. Letzteren schüttet man in einen grösseren Tiegel, in welchen der erste gestellt wird. Das im Aluminium gelöste Bor krystallisirt beim Erkalten aus demselben wieder aus, ganz wie der Graphit aus dem Gusseisen. Löst man das Aluminium in verdünnter Salzsäure auf, so bleiben gelbe bis braune, mitunter selbst schwarze, metallglänzende Krystalle zurück, deren Durchsichtigkeit mit der Färbung abnimmt. War die Temperatur relativ niedrig, so erhält man schwarzes „graphitartiges“ Bor in sechsseitigen Blättchen, während bei der Schmelzhitze des Nickels gelbe, oktaedrische Krystalle von „diamantartigem“ Bor entstehen. Die härteste Varietät vom spec. Gew. 2.68 ist im Stande, den Korund und selbst manche Diamanten zu ritzen. Bei der äusserst hohen Temperatur des elektrischen Ofens verflüchtigt sich das Bor, ohne zu schmelzen. Das in quadratischen Oktaedern mit Prisma krystallisirte Bor ist jedoch keineswegs rein, sondern enthält stets mehr oder weniger Aluminium und Kohlenstoff, hat beispielsweise die Zusammensetzung $B_{48}C_2Al_3$.

Das amorphe Bor entzündet sich unter Luftzutritt, erhitzt schon bei 300° und verbrennt unter glänzender grüner Feuererscheinung theilweise zu einem Gemenge von B_2O_3 und BN (s. u.); Salpetersäure oder schmelzendes Natronhydrat führen es in Borsäure oder Borate über. Es ist eines derjenigen Elemente, welche sich mit Stickstoff direct verbinden, zu Borstickstoff BN. Das Wasser zerlegt es erst bei Rothglut, indem Wasserstoff frei wird. Die krystallisirte Modification ist gegen alle diese Agentien ungleich beständiger, wird jedoch auch von schmelzendem Natronhydrat in Natriumborat übergeführt. Fluor und Chlor wirken gleichfalls ein.

Borwasserstoff, BH_3 .

Erst in neuerer Zeit wurde mit Sicherheit festgestellt, dass das Bor wie andere Nichtmetalle eine flüchtige Wasserstoffverbindung gibt, die freilich nur mit Wasserstoff gemischt erhalten werden konnte. Erhitzt man Magnesium mit Bortrioxyd und behandelt das gewonnene unreine Magnesiumborid B_2Mg_3 mit Salzsäure, so entweicht ein farbloses, in Wasser nur wenig lösliches, selbstentzündliches und mit grüner Flamme brennendes Gas, der Analyse des Gemisches zufolge BH_3 enthaltend. Bei Rothglut zerfällt der Borwasserstoff in die Elemente; hält man eine Porzellanschale in seine Flamme, dann entstehen braune Borflecke; durch Silberlösung wird das Gas gleichfalls zersetzt.

Borsäure $B(OH)_3$, und Borate.

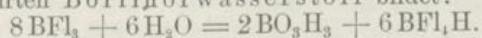
Die Borsäure findet sich in vulkanischen Gegenden, namentlich Toskanas, sowohl krystallisirt (als „Sassolin“), wie auch gelöst in heissen Quellen (Lagunen) oder in einem Gemisch mit Gasen und bis zu 120°

überhitztem Wasserdampf (als Suffionen) aus Spalten des Erdbodens ausströmend. Indem man die heissen Dämpfe in die Lagunen einleitet, gelingt es ohne künstliche Feuerung eine etwa 2procentige Borsäurelösung zu gewinnen, welche dann in grossen Bleipfannen, gleichfalls durch die natürliche Wärme der Suffionen, bis zum Auskrystallisiren der Borsäure eingedampft wird. So erhält man täglich bedeutende Mengen von Borsäure. Dieselbe wird auch aus Borax oder Boracit (Stassfurt) durch Auflösen in heisser Salzsäure und Erkaltenlassen dargestellt. Aus einer heissgesättigten Lösung krystallisirt die Borsäure, $B(OH)_3$, in fettglänzenden farblosen triklinen Schuppen vom spec. Gew. 1.435 bei 15° , löst sich bei 15° in ca. 30, und bei 100° in ca. 3 Thln. Wasser. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig. In Weingeist löst sie sich leicht und färbt die Weingeistflamme grün; ebenso die nichtleuchtende Gasflamme, wenn man sie am Platindraht einführt. Curcumapapier wird durch Borsäurelösung gebräunt, was besonders beim Trocknen hervortritt. Das Verhalten der Borsäure in der Wärme erinnert an das der Phosphorsäure. Auf 100° erhitzt, geht die Borsäure unter H_2O -austritt in ein weisses Pulver, die Metaborsäure $BO.OH$ über, welche sich bei der gleichen Temperatur sehr allmählich verflüchtigt; erhitzt man auf 140° , so entsteht Pyroborsäure $B_4O_7.H_2$ ($4BO_2.H_2 = B_4O_7.H_2 + 5H_2O$); beim Glühen hinterbleibt Bortrioxyd $(B_2O_3)_n$, eine bei 580° schmelzende, erst bei äusserst starkem Glühen flüchtige, glasartige Substanz. Das Bortrioxyd zersetzt in Folge seiner Feuerbeständigkeit Carbonate, Nitrate, Sulfate unter Bildung von Boraten; seine Eigenschaft, die meisten Metalloxyde beim Glühen mit charakteristischer Färbung zu lösen, findet in der analytischen Chemie Verwerthung. — Die Borsäure $B(OH)_3$ ist eine schwache Säure, und Orthoborate kennt man nur sehr wenige, wie das Magnesiumborat $(BO_2)_2.Mg_3$. Besser bekannt sind die krystallisationsfähigen Metaborate, so das metaborsäure Natron, grosse Krystalle $BO.ONa + 4H_2O$, welches alkalisch reagirt. Am beständigsten erweisen sich jedoch die Pyroborate, unter welchen das Natronsalz, Borax oder Tinkal, $B_4O_7.Na_2 + 10H_2O$, obenan steht. Abgesehen von seinem natürlichen Vorkommen (u. a. neuerdings entdeckte Lager in Chile; californische Boraxseen) gewinnt man denselben aus Borsäure und Natriumcarbonat im Grossen; monocline Prismen, die sich bei 15° in 16, bei 100° in 0.5 Thln. Wasser lösen. Beim Erhitzen verliert er zuerst die Hälfte, dann alles Krystallwasser und schmilzt bei 560° zu einer glasartigen Masse; Metalloxyde löst er, wie das Trioxyd, unter Bildung eigenartig gefärbter Gläser (Perlen) auf, daher benutzt man ihn auch zum Löthen.

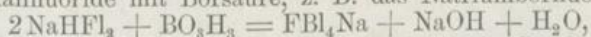
Halogenverbindungen des Bors.

Borfluorid, BFl_3 . Entsteht beim Erwärmen von Bortrioxyd (1 Theil) oder wasserfreiem Borax (2 Theile) mit pulverförmigem Fluorcalcium (Flussspath) (2 Theilen) und conc. Schwefelsäure (12 Theile): $B_2O_3 + 3CaFl_2 + 3SO_4H_2 = 2BFl_3 + 3SO_4Ca + 3H_2O$. Auch aus $6BFl_4Na$ (s. u.), B_2O_3 und $6SO_4H_2$. Borfluorid ist ein farbloses, an feuchter Luft rauchendes Gas, welches sich bei -110° unter starkem Druck verflüssigt. Wasser löst davon bei 0° unter starker Erwärmung

sein 1000-faches Volum, indem sich eine Lösung von Borsäure und dem noch nicht isolirten Borfluorwasserstoff bildet:



Die krystallisirenden Borfluoride bilden sich auch beim Vermischen saurer Alkalifluoride mit Borsäure, z. B. das Natriumborfluorid:



wobei also aus zwei sauren Lösungen eine alkalische hervorgeht.

Borchlorid, BCl_3 . Dasselbe wird in ganz ähnlicher Weise wie das Siliciumchlorid gewonnen, indem man trockenes Chlorgas über amorphes Bor oder ein inniges Gemenge von Bortrioxyd und Kohle leitet, das man in einem Porzellanrohr zum Glühen erhitzt: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3 + 3\text{CO}$. Das in einer Kältemischung condensirte Product siedet bei $+18^\circ$ und hat das specif. Gew. 1.35 bei 17° und in Dampfform die Moleculargröße BCl_3 . Es wird an feuchter Luft und durch Wasser sofort in Borsäure und Salzsäure zersetzt: $\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BO}_3\text{H}_3 + 3\text{HCl}$. Mit anderen Chloriden vereinigt sich das Borchlorid zu krystallisirenden Doppelverbindungen, z. B. $\text{BCl}_3 + \text{NOCl}$ Schmp. 24° ; $\text{BCl}_3 + \text{POCl}_3$; Schmp. 73° .

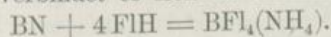
Borbromid, BBr_3 . Farblose, stark rauchende Flüssigkeit; Sp. G. 2.7; Sdp. 90.5° . Borjodid, BI_3 . Hygroskopische blättrige Krystalle. Schmp. 43° ; Sdp. 210° .

Schwefelbor, B_2S_3 .

Das dem Bortrioxyd B_2O_3 analoge Sulfid lässt sich (nach Berzelius) direct aus den Bestandtheilen und auch sonst noch in mehrfacher Weise gewinnen. Man hat es als weisse glasartige Masse oder in seidenglänzenden Krystallaggregaten erhalten. Wie die Borsäure mit Wasserdampf, ist das Borsulfid in Schwefelwasserstoffgas flüchtig. Es hat einen unangenehmen, stechenden Geruch. Durch Feuchtigkeit wird es zersetzt: $\text{B}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{BO}_3\text{H}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$.

Borstickstoff, BN.

Zu den wenigen Elementen, die sich mit Stickstoff direct vereinigen, gehört das Bor, welches dieses im amorphen Zustande bei Weissglut thut. Der Borstickstoff wird am bequemsten durch Glühen von Borax und Salmiak dargestellt. Er bildet eine amorphe, weisse, in Wasser unlösliche, sehr indifferente, glutbeständige Masse. Mit Wasser geht er bei 200° in Borsäure und Ammoniak über: $\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BO}_3\text{H}_3 + \text{NH}_3$. Mit Fluorwasserstoff verbindet es sich zu Ammoniumborfluorid:



Mehrere Metalloxyde (PbO , CuO , HgO) werden beim Glühen mit Borstickstoff unter Bildung von Stickoxyd ohne Verbrennungerscheinung reducirt. Auch Borphosphid BP wurde als lockeres Pulver erhalten.

Borcarbid, B_2C_2 .

Borcarbid B_2C_2 entsteht nach Mühlhäuser (1894) beim Erhitzen einer Mischung von Bortrioxyd B_2O_3 mit Kohlenstoff: $\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{C} =$

$= B_2C_2 + 3CO$; die Mischung wird im elektrischen Ofen um einen die Elektroden verbindenden Kohlenkern gelegt. Man erhält so ein graphitähnliches Product; dieses Pulver bildet bei höherer Temperatur eine schwammige Masse, welche schmiedbar und walzbar ist. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt Borcarbid zu einer metallähnlichen Masse. In den meisten Lösungsmitteln ist das Carbid unlöslich; durch Sauerstoff wird es nur schwer, von Bleichromat leicht verbrannt. — Ein Borcarbid CB_6 vom spec. Gew. 2·51, härter als Carborundum und selbst Diamant ritzend, wurde von Moissan aus Bor oder Borsäure und Kohlenstoff erhalten.

21. Aluminium.

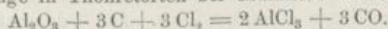
Al = 27·11.

Obwohl man schon seit sehr langer Zeit wusste, dass im Alaun eine Erdart mit Schwefelsäure verbunden ist, zeigte doch erst Marggraf 1754, dass die „Alaunerde“ von Kalk vollständig verschieden ist und dass die Erdart des Alauns sich im Thon in Verbindung mit Kieselsäure vorfinde, von welchem ungleich wichtigeren Vorkommen dieser Erde die Benennung Thonerde verblieb. Nach vielfachen vergeblichen Bemühungen anderer Chemiker gelang es Wöhler 1827, das Metall des Alauns (alumen) und der Thonerde, das Aluminium, aus $AlCl_3$ und Kalium, in reinem Zustande zu gewinnen. Bunsen stellte 1854 das Aluminium zum ersten Male durch Elektrolyse aus $Al_2Cl_6 \cdot NaCl$ her.

Als einer der wesentlichsten Bestandtheile der festen Erdrinde zeigt sich das Aluminium gleich hinter dem Sauerstoff und Silicium, wenn auch stets in gebundenem Zustande. Sein Oxyd Al_2O_3 ist der hexagonal-rhomboedrische Korund, der in blauer Färbung als Sapphir, in rother als Rubin erscheint, nach dem Diamant die härtesten Steine; in derber Varietät als Smirgel. Letzterer wird häufig von einem Thonerdehydrat, dem rhombischen Diaspor, $(AlO \cdot OH)_n$ oder $Al_2O_3 \cdot H_2O$ begleitet; ein Hydrat $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, in welchem die Thonerde theilweise durch Fe_2O_3 ersetzt wird, ist der praktisch wichtige Bauxit. Das wasserreichste Thonerdehydrat $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ findet sich als Hydrargillit. In der grössten Verbreitung tritt die Thonerde jedoch in den Silicaten auf, unter denen der Kalifeldspath oder Orthoklas $Si_6O_{16}Al_2K_2 = [3SiO_2 \cdot Al_2O_3] + [3SiO_2 \cdot K_2O]$ voransteht. Durch dessen Verwitterung entsteht das Kaolin oder Porzellanthon: $Si_2O_9Al_2H_4 = 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + H_2O$. Der Alaun wurde bis in die neueste Zeit aus dem Alaunstein oder Alunit, einem basischen Kali-Thonerdesulfat $(SO_4)_3Al_2 + SO_4K_2 + 2Al_2O_6H_6$, gewonnen, dem Producte der Zersetzung von Laven oder Trachyten durch Luft und Schwefeldioxyd; oder aus Alaunschiefern und Alaunerde. Von besonderer Bedeutung ist auch der monokline Kryolith, ein Doppelfluorid $AlF_3 \cdot 3NaF$, welches in Grönland mächtige Ablagerungen bildet.

Durch Kohlenstoff wird die Thonerde erst dann reducirt, wenn sie bei den enormen Hitegraden des elektrischen Ofens mit Kohlenstoffdämpfen in Berührung kommt. Zur Gewinnung des Aluminiums reducirt man bis in die neueste Zeit dessen Halogenverbin-

dungen mit Hilfe von Natrium (Deville). Hierzu wird Bauxit durch Schmelzen mit Soda im Flammofen zunächst in Thonerdenatron $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ übergeführt, aus dessen wässriger Lösung durch Kohlendioxyd Thonerde ausgefällt, letztere mit Kohle zu Kugeln geformt und das Gemenge in Thonretorten bei Glühhitze mit Chlor behandelt:



Das sich verflüchtigende Aluminiumchlorid setzt sich in einer Kammer ab. Zur Aluminiumdarstellung vermittelt Natrium wurden auch Natriumaluminiumchlorid, $\text{AlCl}_3\text{Na} = \text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ (aus Chlornatrium und den Thonerde-Kohle-Kugeln), sowie Kryolith $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ benutzt. Die Reduction dieser Verbindungen geschah in Tiegeln durch Natrium bei Rothglut: $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF} + 3\text{Na} = \text{Al} + 6\text{NaF}$, unter passenden Vorsichtsmaassregeln; beim Kryolith z. B. drückte man in dessen Schmelze mit Kochsalz das nöthige Natrium mit einer löffelartigen Vorrichtung hinein. Nach wenigen Minuten ist die Reaction, welche sich unter lebhaftem Aufwallen vollzieht, beendet und am Boden des Tiegels findet man nahezu reines Aluminium.

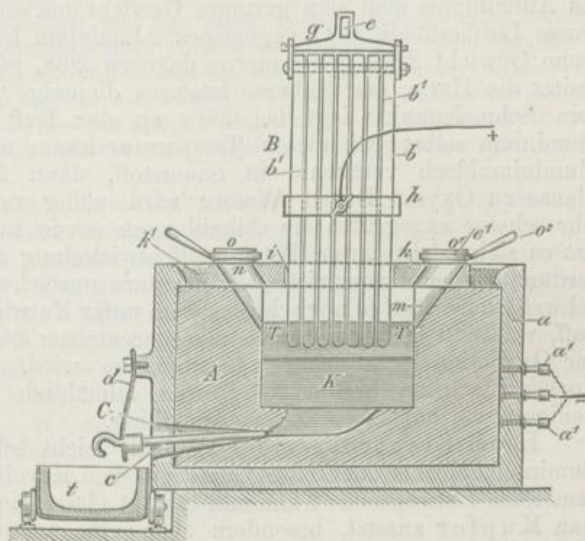
Seit etwa vier Jahren electrolysirt man in grossem Maassstabe Thonerde in einem Bad von mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens geschmolzenem Kryolith, dessen Zusammensetzung man durch beständiges Zufügen von Thonerde constant erhält. Bei diesem Verfahren zerfällt die Thonerde in Aluminium und Sauerstoff.

Zur Erzeugung des elektrischen Stroms benutzt man natürliche Wasserkräfte (Rheinfall von Schaffhausen, Niagara).

Die beistehende Figur 116 zeigt einen zur Zerlegung der Thonerde mittelst des elektrischen Stroms dienenden Apparat.

Die Schmelzung der Thonerde oder des mit Thonerde gesättigten Kryoliths und Ausscheidung des Aluminiums geschieht nach Héroult in einem Tiegel A (aus Kohle). Derselbe ist von einer Metallhülle a umgeben, in welche der elektrische Strom (negativer Pol) bei a' geleitet wird. Als positiven Pol hat der Apparat ein Bündel B aus Kohlenplatten b, die bei h und g zusammengehalten werden, während flüssiges Metall am Boden des Tiegels A den negativen Pol bildet. Der Grund des Kohlentiegels hat einen, den continuirlichen Betrieb ermöglichenden Auslauf C, der mit einem Kohlenstab c geschlossen werden kann und ein Abfliessen des glühenden Metalls in die Form t gestattet. Die oberen Oeffnungen des Tiegels sind bei k und k' durch Graphitplatten verschlossen, desgleichen die zum Nachfüllen benutzten Kanäle (n) durch Platten (o und o') geschlossen, desgleichen die zum Nachfüllen benutzten Kanäle (n) durch Platten (o und o') die mit Griffen (o²) versehen sind. Man setzt den Process in Gang, indem man am Boden des Tiegels Kupfer (K) durch den Strom schmilzt, und dann im weiteren nur noch Thonerde (T), eventuell auch ein Doppelsalz derselben, wie Kryolith, der geschmolzen mit Thonerde (25 pCt.) gesättigt wird, nachfüllt; zweckmässig werden auch die Wände des Tiegels mit Bauxit oder Thon gefüttert.

Fig. 116.



Aussichtsreich ist auch die Elektrolyse von Aluminiumsulfid, durch welche ein sehr reines Metall geliefert wird. Man stellt zu diesem Zweck aus Thonerde die Doppelsulfide des Aluminiums mit den Alkalien oder Erdalkalimetallen her, z. B. $Al_2S_3 \cdot Na_2S_3$, und löst diese in einem Bad von geschmolzenen Chloriden oder Fluoriden, worauf man einen schwach gespannten Strom einwirken lässt. Die Temperatur steigt nicht so hoch, um die Kohlenanoden, an denen Schwefeldämpfe auftreten, zu zerstören. Diese Verfahren werden noch fortwährend verbessert.

Aluminium ist zinn- bis silberweiss und politurfähig. Seine grosse Dehnbarkeit gestattet die Herstellung sehr feinen Drahts und dünnen Blechs, am leichtesten bei etwa 100° . Grössere Stücke besitzen hellen Klang. Aluminium leitet die Elektrizität drei- bis viermal besser wie Eisen, ist dagegen nicht magnetisch. Die hervorragendsten Eigenschaften des Aluminiums sind sein geringes Gewicht und seine verhältnissmässig grosse Luftbeständigkeit: gegossenes Aluminium hat bei 22° das specifische Gewicht 2.64, gehämmertes dagegen 2.68, gezogen 2.70; ersteres besitzt die Härte des Silbers, letzteres diejenige von weichem Eisen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 660° : an der Luft oxydirt sich reines Aluminium selbst bei dieser Temperatur kaum und erst ganz dünnes Aluminiumblech verbrennt in Sauerstoff, dann freilich mit hellstem Glanze zu Oxyd. Durch Wasser wird völlig reines Aluminium nur sehr schwer angegriffen; in Alkalilaugen sowie in wässriger Salzsäure löst es sich leicht unter Wasserstoffentwicklung auf; dagegen wirken verdünnte oder concentrirte Salpetersäure nur schwierig ein; verdünnte Schwefelsäure löst es nur sehr langsam unter Entwicklung von Wasserstoff, während beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Folge der Oxydation Schwefeldioxyd entbunden wird. Bei Gegenwart von Kochsalz wirken organische Säuren allmählich ein, immerhin aber weniger, wie auf Eisen, Zinn oder Silber.

Durch Elektrolyse des ziemlich leicht schmelzbaren Natriumaluminiumchlorids oder eines Gemenges von Kryolith und Chlornatrium, dem man fortwährend Thonerde zufügt, lässt sich im Grossen, wenn man Kupfer zusetzt, besonders auch eine werthvolle Legirung, die Aluminiumbronze gewinnen. Dieselbe besteht aus ca. 10 Procent Aluminium mit ca. 90 Procent Kupfer, ist von grösserer Festigkeit als der Stahl, sehr hart und elastisch, ähnelt in Farbe und Glanz dem silberhaltigen Golde; nach wiederholtem Umschmelzen ist die Verbindung ihrer Bestandtheile eine so innige, dass man sie schmieden und giessen kann. Anfangs wegen eines noch zu hohen Preises nur zu physikalischen Apparaten etc. benutzt, findet die Aluminiumbronze neuerdings eine immer ausgedehntere Benutzung.

Das metallische Aluminium findet Verwendung bei der Verarbeitung von Eisen und Kupfer, deren Oxyde es reducirt; wegen seiner ausserordentlichen Leichtigkeit und Luftbeständigkeit dient es zur Verfertigung von Maassstäben, Gewichten und Instrumenten aller Art, zur Herstellung von Feldflaschen, Kochgeschirren, von Booten; endlich benutzt man es für Kunst- und Luxusgegenstände.

Aluminiumoxyd oder Thonerde, Al_2O_3 .

Aluminiumoxyd (Thonerde, Alaunerde), Al_2O_3 . Das bereits oben genannte mineralische Vorkommen derselben ist der Korund oder Smirgel. Letzterer kommt besonders in Kleinasien und in Massachu-

setts vor und wird wegen seiner Härte, die der des Diamants wenig nachsteht, als Schleif- und Poliermittel benutzt. (Vgl. Carborundum.)

Man glüht, um Thonerde darzustellen, gleiche Gewichte fein gemahlene Kryolith und Kalkstein während zwei Stunden im Flammofen bei mässiger Rothglut, wodurch unlösliches Fluorcalcium entsteht, während man durch Auslaugen eine Lösung von Natriumaluminat, Aetzatron und Natriumcarbonat gewinnt, welche man durch Einleiten von CO_2 in einen Niederschlag von Thonerdehydrat, neben Sodalösung zerlegt. Während man letztere durch Eindampfen gewinnt, verarbeitet man die Thonerde theils auf Aluminiumsulfat und Alaun, theils auf metallisches Aluminium.

Neuerdings verwendet man zur Thonerdegewinnung möglichst kieselsäurearmen Bauxit, dessen Pulver man mit nahezu dem gleichen Gewichte calcinirter Soda im Flammofen vier Stunden auf Weissglut, jedoch nicht zum Schmelzen, erhitzt. Aus dem Schmelze durch Auslaugen mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge siedenden Wassers und Filtration entzogenen Natriumaluminat fällt man durch Kohlendioxyd das Thonerdehydrat. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Eindampfen Krystallsoda. Noch einfacher ist die Methode von Bayer, nach welchem man den Bauxit mit Natronlauge unter Druck bei $160-170^\circ$ aufschliesst und zu der erhaltenen Lösung von Natriumaluminat eine kleine Menge krystallisirter Thonerde zufügt, worauf sich das reine Thonerdehydrat alsbald vollständig ausscheidet, während die Natronlauge ohne weiteres wieder benutzt werden kann.

Künstlich gewinnt man amorphe Thonerde durch Glühen von Aluminiumhydroxyd, Ammoniakalaun oder anderen Thonerdesalzen mit flüchtiger Säure. Sie entsteht auch beim Erhitzen wässriger Thonerdesalzlösungen auf 350° . Das spec. Gew. der Thonerde schwankt, je nach dem schwächeren oder stärkeren Glühen zwischen 3.75 und 3.99. Schmilzt man sie im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen, so erstarrt sie krystallinisch und zeigt dann vollständig das Verhalten des Korunds. Dasselbe kommt auch dem durch Verbrennen des Metalls erhaltenen Oxyd zu. Während die amorphe Thonerde, wenn sie nicht zu stark geglüht wurde, sich in Säuren mit Leichtigkeit auflöst, wird die krystallisirte selbst von concentrirten Säuren nicht angegriffen. Dagegen löst sich die letztere in geschmolzenen Alkalien oder in Kaliumbisulfat auf.

Schmilzt man amorphes Oxyd Al_2O_3 mit Bleioxyd in einem hessischen Tiegel bei heller Rothglut, so scheidet die Kieselsäure des Tiegels aus dem zuerst gebildeten Bleialuminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ die Thonerde in ausgezeichneten, den natürlichen ganz ähnlichen Krystallen ab, welche bei anfänglichem Zusatz von etwas Chromoxyd die Farbe des natürlichen rothen Rubins, mit Kobaltoxyd diejenige des blauen Sapphirs annehmen (Frémy).

Aluminiumoxydhydrate (Thonerdehydrate). Das Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ findet sich spärlich in kleinen monoclinen sechsseitigen Tafeln als Hydrargillit; einen amorphen, gallertartigen Niederschlag erhält man bei Soda- oder Ammoniakzusatz zu einer Thonerdelösung; die in der Kälte ausgefällte, gut ausgewaschene und bei 100° getrocknete farblose Substanz hat die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ist in Säuren und wässrigen Alkalien leicht löslich.

Ein wasserärmeres Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist der in mächtigen Ablagerungen in Kärnten, Frankreich und im Kaukasus auftretende, eisenhaltige Bauxit, neuerdings ein Hauptaushangsmaterial

für Thonerdepräparate. Thonerdesalze geben ein solches Hydrat, wenn man sie heiss fällt, längere Zeit in der siedenden Flüssigkeit lässt und bei 100° trocknet.

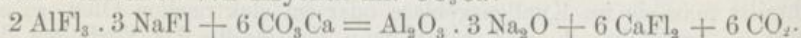
Bei reichlich 300° geht das Thonerdehydrat unter nochmaligem Wasseraustritt in das Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über. Das krystallisirte mineralische Vorkommen dieser Hydratform ist der rhombische Diaspor.

Beim Glühen endlich tritt alles Wasser aus den Thonerdehydraten aus, indem dieselben in wasserfreie Thonerde Al_2O_3 (s. o.) übergehen.

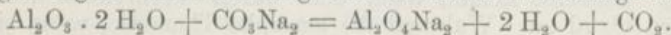
Obwohl das Thonerdehydrat vorwiegend die Eigenschaften eines basischen Oxydhydrats besitzt, zeigt es doch, wie auch andere schwache Basen dies thun, starken Basen gegenüber das Verhalten eines salzbildenden Hydrats, einer Säure, obwohl einer äusserst schwachen: frisch gefälltes Thonerdehydrat löst sich demgemäss in Natron- oder Kalilauge zu Aluminaten auf: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$, welche durch Eindampfen im Vacuum oder Weingeistzusatz ausgefällt werden. Die weniger leicht löslichen Hydrate, sowie die wasserfreie Thonerde Al_2O_3 , auch in krystallisirtem Zustand, werden durch Schmelzen mit Kalihydrat gleichfalls in Aluminate übergeführt, die in trockenem Zustande, somit in der Wärme äusserst beständig sind.

Kaliumaluminat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$, bildet harte Krystalle.

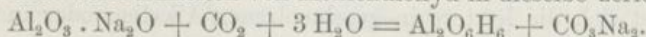
Natriumaluminat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$. Im Grossen durch Schmelzen von Kryolith mit CO_3Ca :



Auslaugen ergibt Aluminatlösung. Ebenso Bauxit mit Soda geschmolzen:

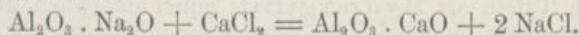


Diese Aluminate sind in wässriger Lösung sehr unbeständig und werden schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in dieselbe zerlegt, z. B.:



Das so ausfallende Thonerdehydrat ist die vorzugsweise aus Bauxit gewonnene gewöhnliche Thonerde des Handels. Das Thonerdehydrat kann sich mit der Baumwollenfaser innig verbinden, und bildet andererseits mit gewissen organischen Farbstoffen Salze, sogenannte Farblacke; hierauf beruht die Anwendung der Alkalialuminate und auch der Thonerdesalze (s. u.) in der Färberei und Druckerei (Beizen), um den Farbstoff dauernd auf der Faser zu fixiren.

Die Aluminate der Erdalkalimetalle sind unlöslich und fallen als weisse Niederschläge aus den obigen auf Zusatz von Kalk-, Strontian- oder Barytsalzen aus:



In der Natur finden sich solche Aluminate in regulären Oktaedern krystallisirt als Spinelle: der gewöhnliche Spinell ist Magnesiumaluminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$; der Eisenspinell $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ mit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$; der Zinkspinell oder Gahnit hauptsächlich Zinkaluminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$; u. s. f. Nur der Chrysoberyll, Berylliumaluminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$ krystallisirt rhombisch. Diese Mineralien sind auch künstlich mit allen ihren

Eigentümlichkeiten dargestellt worden, u. a. indem man ihre Bestandtheile mit Bortrioxyd als Lösungsmittel zusammenschmolz.

Wie es im Dialysator gelingt, eine rein wässrige Kieselsäurelösung (s. d.) zu gewinnen, so kann man sich in gleicher Weise z. B. mit Hilfe von löslichem, basischem Aluminiumchlorid oder basischem Thonerdeacetat auch wässrige Thonerdelösung verschaffen. Man erhält aus den genannten Salzen eine Lösung, welche mit Spuren von Säuren, Alkalien und Salzen leicht coagulirt, indem sich gallertartiges Thonerdehydrat ausscheidet; auch nach kurzem Stehen tritt die nämliche Fällung ein.

Halogenverbindungen des Aluminiums.

Aluminiumfluorid, AlF_3 . Entsteht aus Thonerde und deren Hydraten mit wässriger oder gasförmiger Fluorwasserstoffsäure, als in Wasser unlöslicher und gegen Säuren und wässrige Alkalien beständiger Körper. Durch Sublimation in einem Wasserstoffstrome erhält man würfelförmige Rhomboëder. In überschüssiger Fluorwasserstoffsäure löst es sich auf, anscheinend zu Aluminiumfluorwasserstoff $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{HFl}$. Von den Salzen dieser Säure ist wichtig der **Kryolith** $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaFl}$ (s. o.), den man auch künstlich durch Eindampfen eines Gemenges von 1 Mol. Thonerde, 3 Mol. Soda mit Fluorwasserstoff, und Erhitzen des Rückstandes erhält; weisse, durchscheinende, in Wasser unlösliche Massen. Dieselbe wird zersetzt durch Schwefelsäure, Kochen mit wässrigen Alkalien oder Kalkhydrat, Schmelzen mit Kalk oder kohlensaurem Kalk (s. o.) Man pflegt aus den gebildeten Aluminaten vermittelst Kohlendioxyd die Thonerde zu fällen. Neuerdings sind jedoch für die Gewinnung der letzteren Bauxit und Thon fast ganz an die Stelle des Kryoliths getreten.

Aluminiumchlorid, AlCl_3 . Lässt sich durch Erhitzen von Aluminium in Chlorgas gewinnen. Im Grossen wird es durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Aluminiumoxyd und Kohle dargestellt ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + 3 \text{Cl}_2 = 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{CO}$), und durch Sublimation über Eisen oder Aluminium — welche unter gewöhnlichem Druck bei kleineren Mengen ohne vorherige Schmelzung bei ca. 183° erfolgt — frei von Eisenchlorid als blendend weisse Krystallmasse oder in hexagonalen Blättchen erhalten. Es ist sehr hygroskopisch und raucht an feuchter Luft; Wasserdampf zerlegt es rasch in Salzsäure und Thonerde. — Die Dampfdichte entspricht zwischen 200° und 400° der Formel Al_2Cl_6 , dagegen bei 700° bis 1000° der Formel AlCl_3 , eine Beobachtung, die durch Annahme der Dreiwertigkeit des Aluminiums gedeutet werden kann und sich dann in Uebereinstimmung mit dessen Verhalten gegen organische Radicale befindet (Aluminium bildet eine Trimethylverbindung $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, Triaethylverbindung $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ u. s. f.); aus dem Vorhandensein polymerer Molecularcomplexe bei tieferen Temperaturen, glaubte man früher die Vierwertigkeit des Aluminiums ableiten zu sollen. — Als Reagens ist Aluminiumchlorid in der organischen Chemie von sehr grosser Bedeutung, indem es zahlreiche wichtige Synthesen ermöglicht.

Aus der Lösung von Aluminium, seinem Oxyd oder dessen Hydraten in Salzsäure scheiden sich nach dem Concentriren zerfliessliche, wasserhaltige Krystalle $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ab, die beim Erwärmen in Salz-

säure, Wasser und Thonerde zerfallen — eine Folge der schwachen Basicität der letzteren.

Aluminiumchlorid vereinigt sich mit anderen Chloriden beim Zusammenschmelzen zu Doppelsalzen: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$, Natriumaluminiumchlorid, eine farblose Krystallmasse, die bei 185° schmilzt und sich bei Glühhitze verflüchtigt. Nicht so hygroskopisch wie AlCl_3 . Analog dem Borchlorid vereinigt sich auch das Aluminiumchlorid zu wohldefinierten, verhältnissmässig beständigen Verbindungen mit Substanzen wie POCl_3 , NOCl , PCl_5 , PH_3 , SCl_4 .

Aluminiumbromid, AlBr_3 . Wird mit Brom genau so, wie das Chlorid mit Chlor, gewonnen. Farblos und krystallinisch; Schmp. 93° ; Sdp. 265° ; specif. Gew. 2.54. Verhält sich dem Chlorid ganz analog.

Aluminiumjodid, AlJ_3 . Direct aus den Bestandtheilen beim Erhitzen im geschlossenen Raume; oder durch mehrtägiges Stehenlassen von Aluminiumblech mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung und Abdestilliren des letzteren. Farblose Krystallmasse; Schmp. 185° ; Sdp. ca. 350° ; specif. Gew. 2.63. Es verhält sich, wie auch das Bromid, dem Chlorid vollständig gleich, gibt ein Hydrat $\text{AlJ}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, und krystallisirende Doppelsalze, wie $\text{AlJ}_3 \cdot \text{KJ}$.

Verbindungen des Aluminiums mit Oxysäuren.

Das Aluminiumoxyd, die Thonerde, ist eine schwache Base und vermag deshalb mit schwachen Säuren keine stabilen salzartigen Verbindungen zu bilden. Aus den Aluminaten wird daher durch Kohlensäure die freie Base ausgefällt (s. o.), da u. a. ein Aluminiumcarbonat nicht existenzfähig oder mindestens höchst unbeständig ist. Aehnliches gilt für SO_2 , H_2S u. s. w.

Aluminiumsulfat (Schwefelsaure Thonerde), $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$. Dieses Salz ist in neuerer Zeit für wichtige Zwecke an Stelle des früher benutzten Alauns (s. u.) getreten, seit die niedrigen Preise der Schwefelsäure seine Bereitung in grossem Maassstabe mit Hilfe derselben gestatten. Man gewinnt das reine Aluminiumsulfat, indem man eisenfreie Thonerde, aus Kryolith und hauptsächlich aus Bauxit, in der theoretischen Menge Schwefelsäure (von der Stärke der „Kammersäure“) löst und die klare Lösung bis zu einem festen Kuchen verdampft. Ein weniger reines Product wird durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf Bauxit gewonnen. Oder auch, indem man Thon (weissen Kaolin oder Porzellanthon) zunächst glüht, um ihn porös und zersetzlich zu machen und hierauf in Bleipfannen mit Schwefelsäure vom specif. Gew. 1.5 digerirt. Nachdem das Aluminiumsilicat durch die Säure aufgeschlossen worden ist, filtrirt man von der breiartig ausgeschiedenen Kieselsäure ab und verarbeitet diese rohe Lösung von Aluminiumsulfat auf das gereinigte Salz, oder auch, durch Zusatz von Kaliumsulfat, auf sein wichtiges Doppelsalz, den Alaun.

Das Aluminiumsulfat krystallisirt aus Wasser nur schwer als $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ in luftbeständigen, perlmutterglänzenden, dünnen monoclinen Blättchen; leichter aus einer salzsauren Lösung in Tafeln. In Wasser ist es sehr löslich, schmilzt leicht beim Erwärmen in seinem

Krystallwasser, welches es dann abgibt, indem $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ als poröse, in Wasser sehr zählösliche Masse zurückbleibt. Auf Alaunfelsen und bei Vulcanen findet sich das nämliche Hydrat als „Keramohalit“.

Das eisenfreie Präparat wird als „Beize“ in der Färberei und im Zeugdruck benutzt. In den verschiedensten Qualitäten gebraucht man Aluminiumsulfat zum Leimen des Papiers, indem man es dem bereits mit Colophonium in Alkalilösung versetzten Papierbrei zufügt; hierdurch entsteht eine Fällung von harzsaurer Thonerde, als Bindemittel für die Papierfaser.

Alaune. Weit leichter wie das Aluminiumsulfat krystallisiren, und waren aus diesem Grunde seit Alters bekannt und im Gebrauch, dessen schwerer lösliche regulär-octaedrische Doppelverbindungen mit Alkalisulfaten, von denen Kalialaun $[(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 24\text{H}_2\text{O}]$ die wichtigste ist. Der Alaunstein $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ein basisches Doppelsulfat, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kali-Thonerde-Silicate entstanden, vorzugsweise in vulkanischen Gebieten Italiens und Ungarns, wird durch Brennen löslich gemacht, mit Wasser angefeuchtet und nach längerem Liegen ausgelaugt; aus der Lösung krystallisirt beim Eindunsten direct der „römische Alaun“. Früher stellte man in grossem Maasstabe auch aus dem Alaunschiefer, einem eisen-

Fig. 117.

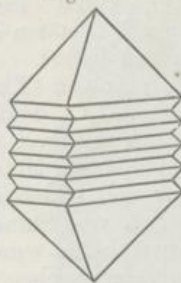
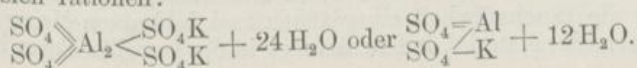


Fig. 118.



kieshaltigen, bituminösen Schiefer Thonerdesulfat her, zu dessen unreiner Lösung Kaliumsulfat zugefügt werden musste. Neuerdings hat die Möglichkeit der billigen Fabrication von reinem Aluminiumsulfat den Alaun mehr und mehr verdrängt; doch werden immerhin beträchtliche Mengen desselben aus eben solchem Aluminiumsulfat durch Kaliumsulfatzusatz noch stets gewonnen. — **Kalialaun** (Kalium-Aluminiumsulfat) bildet grosse, farblose, durchsichtige Octaeder, (Fig. 117, 118), deren Ecken oft durch Würfelflächen abgestumpft sind. Bei 10° bedarf er das 10fache, bei 100° nur etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an Wasser zur Lösung. In höherer Temperatur gibt er das Wasser unter Zurückbleiben einer weissen, voluminösen und zählöslichen Masse ab. — Dem Kali- oder Kaliumalaun in Zusammensetzung und Eigenschaften äusserst ähnlich ist der Ammoniumalaun, $[(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 24\text{H}_2\text{O}]$, welcher gleichfalls in bedeutenden Mengen hergestellt wird. Etwas mehr weichen in ihrem Verhalten, besonders in Bezug auf Löslichkeit, der sehr leichtlösliche Natriumalaun, und die schwer löslichen Alaune des Rubidiums und Cäsiums von den beiden vorgenannten ab: 100 Theile Wasser lösen bei 17° : 0.619 Thle. Cäsiumalaun, 2.27 Thle. Rubidiumalaun und 13.5 Thle. Kalialaun.

Der Alaun $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{SO}_4)_2\text{AlK} + 12\text{H}_2\text{O}$ schreibt sich rationell:



Von Interesse ist es, dass in den Alaunen nicht nur die Alkalimetalle einander ersetzen können, sondern auch die Thonerde Al_2O_3 durch andere Sesquioxyde M_2O_3 vertretbar ist, z. B. durch Eisenoxyd Fe_2O_3 , Chromoxyd Cr_2O_3 , Manganoxyd Mn_2O_3 : unter der Benennung Eisenalaun, Chromalaun, Manganalaun versteht man dann gewöhnlich die Kalium-doppelsulfate dieser Metalle; ist auch in diesen letzteren Substanzen an Stelle des Kaliums ein anderes Metall getreten, so pflegt man dasselbe mit zu nennen.

Aluminiumphosphat (phosphorsaure Thonerde), $(\text{PO}_4)_3\text{Al}_2$ oder PO_4Al , entsteht aus Thonerdesalzen mit Phosphorsalz als gallertartiger, in Essigsäure unlöslicher, in anderen Säuren und in Kalilauge löslicher, wasserhaltiger Niederschlag. Ein seltenes mineralisches neutrales Phosphat ist der Berlinit $2(\text{PO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{H}_2\text{O}$; etwas mehr Bedeutung haben eine Anzahl natürlich vorkommender basischer Phosphate z. B. der rhombische Wawellit, $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sowie der Kalaït, $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, welcher letzterer in seinen durch Kupferoxyd himmelblau gefärbten Varietäten den unter dem Namen „Türkis“ geschätzten Schmuckstein liefert.

Aluminiumsilicate (Thonerdesilicate). Wasserfreie kiesel-saure Thonerde $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bildet den rhombischen Andalusit und den triklinen Disthen, zwei seltenere Mineralien. — Doppelsilicate von Aluminium und anderen Metallen kommen dagegen in allergrösster Mannigfaltigkeit vor und bilden den Hauptbestandtheil der festen Erdkruste; das theoretisch vom Standpunkt des reinen Chemikers über diese Substanzen wissenschaftlichste wurde schon bei Besprechung der Kieselsäuren (vgl. Silicium) angegeben. Obwohl es in neuerer Zeit an erfolgreichen Bemühungen nicht gefehlt hat, die natürlichen Silicate auf künstlichem Wege darzustellen und dieselben so der langen Reihe der anorganischen Verbindungen in jeder Beziehung gleich zu stellen, überschreitet doch die einlässliche Besprechung derselben die Aufgaben eines rein chemischen Lehrbuches aus ähnlichen Gründen, wie sie bereits zur Abzweigung der organischen Chemie (vgl. Kohlenstoff) genöthigt haben. Für das Speciellere in dieser Richtung muss daher auf die vortrefflichen Lehrbücher der Mineralogie verwiesen werden.

Von grösster Wichtigkeit für das Leben der Erde erscheint das schon mehrfach genannte Verwitterungsproduct eines der häufigsten unter diesen Doppelsilicaten, des Feldspaths, der **Thon**, in seiner reinsten Form basisches Thonerdesilicat, $\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, auch als **Kaolin**, oder Porzellanerde bezeichnet. Die lufttrockene gewöhnliche, durch Eisenoxydhydrat etc. gelb bis braun gefärbte „Erde“ (Ackererde) besteht nur zum Theil aus Thon und enthält, abgesehen von Gerölle, Steinen und Kies, namentlich in Säuren unlöslichen Sand (sehr kleine Quarz- und Feldspathkörnerchen, Glimmerblättchen etc.), Humus-substanzen, kohlen-sauren Kalk und einige andere Salze, wie solche des Kalis, der Magnesia, der Phosphorsäure, sowie Feuchtigkeit. Den reinen Kaolin findet man nur an besonderen Lagerstätten.

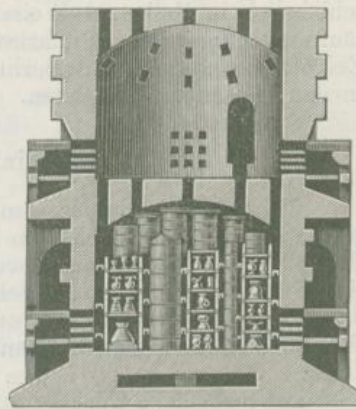
Setzt man dem Thon Wasser zu und knetet ihn damit durch, so nimmt er die Beschaffenheit einer zähen und bildsamen Masse an; verarbeitet man dies Material, indem man es in die gewollte Form bringt, an

der Luft trocknet und hierauf in besonderen Oefen „brennt“, dann verliert der Thon seine Bildsamkeit vollständig und wird fest (Chamotte). Dabei schwindet er ganz bedeutend und bekommt eine poröse Structur und erdigen Bruch. Reiner Thon (Kaolin) ist bei den höchsten Temperaturen unerschmelzbar; andere Thone sind um so feuerbeständiger, je mehr ihre Zusammensetzung sich der des Kaolins (s. o.) nähert. Hierauf beruht die Verwendung des Thons zur Herstellung von Thonwaaren: Ziegeln, feuerfesten Steinen, Röhren und Tiegeln, unglasirtem Steingut oder Terracotta, glasirtem Steingut oder Fayence oder Majolika, sowie Steinzeug oder Porzellan. Die Ziegel, Mauerziegel oder Backsteine bestehen aus eisen- und kalkhaltigem Thon oder Lehm, der bis zum beginnenden Sintern gebrannt wird. Der Thon ist der verbreitetste „feuerfeste“ Stoff, d. h. nicht nur gegen sehr hohe Temperaturen widerstandsfähig, sondern auch gegen rasche Temperaturwechsel und gegen chemische Agentien; zur Herstellung feuerfester Objecte fügt man indessen fast immer dem Thon, um sein allzu starkes Schwinden beim Brennen auszugleichen, Zusätze bei von bereits gebranntem Thon, von Graphit („Graphittiegel“) oder Quarz („hessische Tiegel“). Als Fayence, Steingut, Majolika, Töpfergeschirr bezeichnet man alle Thonwaaren, deren innere Masse aus gebranntem Thon (bisweilen mit Quarz) besteht, Porosität und erdigen Bruch besitzt, deren Oberfläche aber mit Hilfe eines Ueberzugs von leichter schmelzbaren Silicaten glasirt worden ist. Beim Porzellan und Steinzeug sind die Poren der Thonmasse durch geschmolzene Silicate ganz ausgefüllt, zu welchem Zwecke man der Masse vor dem Brennen Feldspath und Quarz (seltener Kalk) zugibt; je geringer die Zusätze sind, um so schwerer ist das Porzellan zu brennen, um so widerstandsfähiger wird es jedoch, besonders gegen wechselnde Temperaturen.

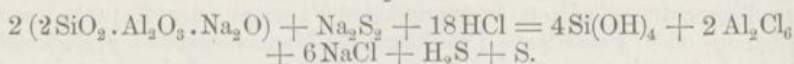
Einen Porzellanofen mit 2 Etagen zeigt Fig. 119. Damit das Porzellan nicht durch den Flugstaub der aus den seitlichen Feuerungen einströmenden Heizzase verunreinigt wird, bringt man es in Kapseln aus feuerfestem Thon in den Ofen (die Figur zeigt solche Kapseln, und einige von diesen im Durchschnitt, so dass man das eingesetzte Porzellan sieht). Die grösste Hitze herrscht in der untersten Etage, die darüber befindlichen sind weniger heiss (auf der Figur ist die noch vorhandene zweite Etage leer) und werden zum ersten Brennen oder zum Vorwärmen benutzt.

Ein schwefelnatriumhaltiges Natrium-Thonerde-Silicat von sehr schöner blauer Farbe, ist der Lasurstein (lapis lazuli), aus dem man schon seit langer Zeit durch Zerreiben und Schlämmen eine besonders früher sehr geschätzte Farbe, das Ultramarinblau (Outremer, von

Fig. 119.



der überseeischen Herkunft des Minerals) herstellte. Seit 1828 gewinnt man diesen Farbstoff, dessen künstliche Bildung zuerst zufällig in älteren Sodaöfen beobachtet wurde, durch längeres Erhitzen von Thon mit Glaubersalz und Kohle, oder mit Soda, Schwefel und Kohle. Zusammensetzung des Ultramarinblaus ist $2(2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}) + \text{Na}_2\text{S}_2$. Diese Farbe erweist sich zwar als sehr beständig gegen Licht, Luft, Seife, wird aber durch Säuren leicht zersetzt; beim Uebergiessen mit Salzsäure scheidet sich Schwefel aus und H_2S entweicht:



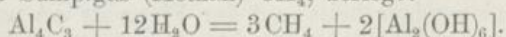
Bei der künstlichen Darstellung bildet sich zunächst „Ultramarin-grün“, und dieses geht dann weiter in „Blau“ über; aus dem letzteren lässt sich durch fortgesetzte „Oxydation“, unter Einwirkung von Luft und Säuredämpfen, ein „Ultramarinviolett“ und „-roth“ gewinnen, die schliesslich in Gelb und Weiss umschlagen. Durch die Concurrenz der säurebeständigeren Anilinfarbstoffe ist das Ultramarin, welches seiner Zeit die Smalte und das Berlinerblau ersetzt hatte, wieder etwas mehr in den Hintergrund getreten.

Aluminiumsulfid, Al_2S_3 .

Wird aus geschmolzenem Aluminium und Schwefel als hellgelbe Masse erhalten, die nach dem Poliren Metallglanz zeigt. Wasser zerlegt dieses Sulfid, als Thonerdeverbindung einer schwachen Säure, in Aluminiumoxydhydrat und Schwefelwasserstoff, weshalb ein Sulfid aus wässrigen Thonerdelösungen auch durch Schwefelammonium nicht ausfällt, sich unter diesen Umständen vielmehr stets das Thonerdehydrat bildet. Doppelsulfide des Aluminiums für die Elektrolyse (S. 292) sind auf mehrfache Weise, namentlich aus Thonerdesulfat herstellbar; z. B. durch Erhitzen derselben mit einem Alkalisulfid: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{M}_2\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{S} + 3\text{M}_2\text{SO}_4$; ist Schwefel zugegen, dann wird das Sulfat wieder zu Sulfid reducirt.

Aluminiumcarbid, Al_4C_3 .

Erhitzt man Aluminium und Kohlenstoff im elektrischen Ofen in einer Wasserstoffatmosphäre, dann erhält man schöne, gelbe, durchsichtige Krystalle eines Kohlenstoffaluminiums Al_4C_3 (Moissan 1894). Spec. Gew. 2.36. Gegen viele Agentien ist diese Substanz recht beständig. Von Wasser wird sie dagegen langsam schon in der Kälte unter Entwicklung von Sumpfgas (Methan) CH_4 , zerlegt:



Von vielen anderen Metallen, die aus ihren Lösungen von H_2S als Sulfide niedergeschlagen werden, lässt sich das gelöst bleibende Aluminium nach Vorstehendem leicht trennen; durch Ammoniak oder Schwefelammonium scheidet man es andererseits als unlösliches Thonerdehydrat von den Alkali- und Erdalkalimetallen. Von den meisten durch

Ammoniak oder Schwefelammonium fällbaren Metallen zeichnet sich die Thonerde oder ihr Hydrat durch die Löslichkeit in Alkalilauge aus; Chromoxydhydrat löst sich darin nur in der Kälte, Zinkoxydhydrat lässt sich aus der alkalischen Lösung vermittelst Schwefelwasserstoff als Zinksulfid wieder ausfällen, Thonerde und Beryllerde endlich trennt man durch Ausziehen der letzteren mit Ammoniumcarbonat. Zur Gewichtsbestimmung dient das beim Glühen des Thonerdehydrats zurückbleibende Aluminiumoxyd.

22. Gallium.

Ga = 70.1.

Das Gallium, dessen Funkenspectrum aus zwei schönen violetten Linien besteht (vgl. die Spectraltafel), wurde 1875 von Lecocq de Boisbaudran mit Hilfe der Spectralanalyse in der Zinkblende von Pierrefitte (Pyrenäen) entdeckt und ist seitdem auch in anderen Blenden sowie in Eisenerzen (Thoneisenstein) gefunden worden, obwohl es darin stets nur in äusserst geringen Mengen vorkommt. 4000 kg einer schwarzen Blende von Bensberg am Rhein lieferten nur etwa 50 g des merkwürdigen und seltenen Metalls. Nichtsdestoweniger machte die Auffindung dieses neuen Elementes berechtigtes Aufsehen, weil es das erste war (später wurden noch das „Scandium“ und das „Germanium“ zugefügt), dessen Existenz Mendelejeff bereits 1869 bei der Discussion des periodischen Systems der Elemente vorausgesagt hatte; als hypothetisches Element war es damals „Ekaaluminium“ genannt worden. In der That ergab sich beim Studium des Galliums, dass dasselbe in Bezug auf Volum- und Atomgewicht vollständig in die zwischen dem Aluminium und Indium im periodischen System vorhandene Lücke hineinpasste.

Das Gallium wird nach einem naturgemäss ziemlich umständlichen Verfahren zunächst in basisch-schwefelsaures Salz übergeführt und aus der concentrirten alkalischen Lösung dieses Salzes durch Elektrolyse abgetrennt: am negativen Platinpole sammelt sich das leicht schmelzbare Metall oberhalb 30° tropfenförmig, in der Kälte krystallinisch an. Gallium ist bläulich weiss und bildet eine aus der Schmelze zu stumpfen Pyramiden erstarrte, ziemlich zähe Masse, die sich mit dem Messer zerschneiden lässt. Es schmilzt bei 30.15° und verbleibt selbst bei Wintertemperatur oft lange im überschmolzenen Zustand, bis man es mit einer Spur festen Galliums berührt. Bei Rothglut überzieht es sich nur mit einer dünnen Oxydhaut und verflüchtigt sich noch nicht bei starker Glühhitze. Das spezifische Gewicht des Galliums ist 5.96 bei 24.5°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur; dasjenige von flüssigem (überschmolzenem) Metall bei 24.7° ist 6.07; dementsprechend schwimmt festes Gallium auf dem flüssigen. Flüssiges Gallium hat die Atomwärme 5.59, festes 5.52.

In Salzsäure löst sich festes Gallium leichter auf, wie flüssiges. Von siedendem Wasser wird es nicht angegriffen, leicht dagegen von Kalilauge und Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung; auch Salpetersäure löst in der Wärme langsam auf.

Mit wenig Aluminium gibt Gallium flüssige Legirungen, die auf Wasser mit der Energie des metallischen Natriums einwirken.

Die Verbindungen des Galliums haben bis jetzt nur unvollkommen untersucht werden können.

Galliumoxyd, Ga_2O_3 , erhält man durch Glühen des Nitrats als weisse, zerreißliche Masse, die im Wasserstoffströme bei Rothglut sublimirt, wobei jedoch anscheinend ein dem niedrigeren Chlorür entsprechendes Oxydul Ga_2O_2 entsteht. Galliumoxydhydrat wird aus den Salzen durch Alkalien als weisser, flockiger, in Kalilauge sehr leicht löslicher Niederschlag abgeschieden.

Galliumdichlorid, GaCl_2 , beim Erhitzen des Trichlorids mit Metall. Weisse Krystalle; Schmp. 164° ; Sdp. ca. 535° . Zeigt sehr starke Ueberschmelzung.

Galliumtrichlorid, GaCl_3 . Aus Gallium und überschüssigem Chlor. Nach der Schmelzung oder Sublimation schöne, weisse, an der Luft rauchende, zerfliessliche Nadeln; Schmp. 75.5° ; Sdp. $215-220^\circ$. Die Dampfdichte entspricht bei 270° der Formel Ga_2Cl_6 (gef. 12.36; ber. 12.2), bei höheren Temperaturen derjenigen GaCl_3 . Das Chlorid scheint jedoch noch in einer sehr flüchtigen Modification zu existiren, welche schon durch die Handwärme von einer Seite des Gefässes auf die andere verflüchtigt wird, und beim raschen Erhitzen in die gewöhnliche Form übergeht.

Galliumnitrat, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, bildet eine weisse, sehr zerfliessliche Masse.

Galliumsulfat, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, ist äusserst löslich in Wasser, krystallisirt daraus jedoch in harten Blättchen. Die verdünnte wässrige Lösung scheidet beim Erhitzen ein basisches Salz ab, das sich jedoch beim Erkalten wieder löst. Mit Ammoniumsulfat bildet das Galliumsulfat einen Alaun, welcher in Bezug auf Zusammensetzung, Krystallform und Löslichkeit vollständig dem gewöhnlichen Ammoniakalaun gleicht.

Galliumsulfid, Ga_2S_3 , ist gegen Wasser schon etwas beständiger als Aluminiumsulfid. Es wird zwar aus reinen Galliumlösungen nicht durch H_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ausgefällt, wohl aber fällt, wenn andere Metallsalze zugegen sind, mit deren Sulfiden vermengt auch das Galliumsulfid nieder.

Bei Aufsuchung und Nachweis des Galliums, ebenso des Indiums, Thalliums und zahlreicher anderer seltener Elemente entscheidet in Betreff der Individualität und Reinheit stets die Prüfung vermittelst des Spectroscops, die schon zur Entdeckung dieser nämlichen chemischen Grundstoffe geführt hat. Ueber die Spectralanalyse selbst findet man das Nähere weiter unten.

23. Indium.

In = 114.

Das Indium wurde 1863 durch Reich und Richter entdeckt, als dieselben mit dem Spectroscop in einer Freiburger Zinkblende nach dem kurz vorher aufgefundenen Thallium suchten. Dabei nahmen sie eine noch unbekannte, schön blaue Linie neben einer schwächeren violetten wahr, welche beiden Linien (vgl. d. Spectraltafel) auf die Spur eines neuen Metalls führten und demselben den Namen Indium geben liessen. Es findet sich in geringen Mengen noch in einigen anderen Blenden.

Zu seiner Darstellung benutzt man indiumhaltiges Zink (mit ca. 0.1 Proc. In), scheidet durch ein geeignetes Verfahren zuerst die Hauptmenge des Zinks und einiger anderer Beimengungen (Cadmium, Kupfer) ab und fällt das Indium als schwefligsaures Salz aus, welches beim

Glühen in Oxyd übergeht; letzteres, das übrigens noch vermittelt anderer Verfahren gewonnen werden kann, wird entweder durch Glühen in Wasserstoffgas oder durch Zusammenschmelzen mit Natrium unter einer Kochsalzdecke zu Metall reducirt; bei wiederholtem Schmelzen des Metalls unter Soda erhält man es frei von Natrium.

Das Indium ist ein fast silberweisses Metall, weicher wie Blei, sehr dehnbar und politurfähig. Bei 17° hat es das specif. Gew. 7.4; der Schmelzpunkt liegt bei 176° . Es verflüchtigt sich erst bei Weissglut. Indium nimmt aus kochendem Wasser und an der Luft bei mittleren Temperaturen keinen Sauerstoff auf; erst beim Erhitzen an der Luft bis zu Rothglut entzündet es sich und verbrennt unter blauvioletter Flammenfärbung zu hellgelbem Oxyd. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung langsam auf, von Salpetersäure wird es energisch angegriffen. Die Indiumverbindungen sind durch Blaufärbung der Flamme und die entsprechende, obengenannte Spectrallinie ausgezeichnet.

Das Atomgewicht des Indiums, das man anfänglich wegen der Aehnlichkeit dieses Metalls mit dem Zink in Folge einer entsprechenden Formulirung aller Derivate um $\frac{2}{3}$ zu klein annahm, ergab sich aus der Bestimmung der specifischen Wärme zu 113.4. Hierdurch erst wurde das Element an die ihm wirklich zukommende Stelle des Systems verwiesen.

Indiumoxyd, In_2O_3 . Beim Verbrennen des Metalls oder Erhitzen des Oxydhydrats als hellgelbes Pulver entstehend; bei Weissglut noch unschmelzbar. Specif. Gew. 7.18.

Indiumoxydhydrat, $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{In}_2(\text{OH})_6$. Wird als ein dem Thonerdehydrat ähnlicher Niederschlag beim Fällen von Indiumsalzen durch Ammoniak erhalten. Frisch gefällt löst es sich in Alkalilaugen, scheidet sich jedoch aus dieser Lösung beim Stehen langsam, beim Kochen rasch wieder ab, indem es schwer und dicht wird.

Indiumtrichlorid, InCl_3 . Durch starkes Erhitzen des Metalls oder eines Gemenges von Oxyd und Kohle im Chlorstrom. Es sublimirt in weissen, glänzenden, sehr hygroskopischen Blättchen ohne vorherige Schmelzung bei etwa 500° . Das specif. Gew. des Dampfes bei Hellrothglut, mit 7.6, entspricht der Formel InCl_3 . Beim raschen Eindampfen der wässrigen Lösung entweicht Salzsäure.

Indiumdichlorid, InCl_2 . Wird durch Erhitzen des Metalls in einem Chlorwasserstoffstrom erhalten, als bernsteingelbe Flüssigkeit, die zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Zersetzt sich mit Wasser zu Trichlorid und zu metallischem Indium. Das Indiumdichlorid ist in der Wärme sehr beständig; die Dampfdichte entspricht bei 1200° mit 6.5 dem Moleculargewicht InCl_2 .

Indiummonochlorid, InCl . Durch theilweise Entchlorung des Dichlorids mit Metall. Das Monochlorid bildet in der Hitze eine blutrothe Flüssigkeit, die als röthliche, hämatitähnliche Masse erstarrt. Mit Wasser zersetzt es sich gleichfalls zu Trichlorid und Metall ($3\text{InCl} = \text{InCl}_3 + 2\text{In}$). Die Dampfdichte bei 1400° fand sich zu 5.3, während die Formel InCl 5.14 verlangt.

Wie man aus der Existenz von 1 Chlorid für das Aluminium, von 2 Chloriden für das Gallium und von 3 für das Indium sieht, steigert sich in der Aluminiumgruppe mit wachsendem Atomgewicht die Fähigkeit zur Bildung mehrerer Chlorverbindungen.

Kaliumindiumchlorid, $2\text{InCl}_3 \cdot 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus Wasser in quadratischen Prismen.

Indiumnitrat, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, zerfliessliche und in Alkohol lösliche Nadeln.

Indiumsulfid, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallinisches Pulver, wenig in Wasser, leicht in SO_2 löslich.

Indiumsulfat, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$, scharf getrocknet wasserfreies, amorphes, weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver; bildet einen in regulären Oktaedern krystallisirenden, schon in der Hälfte seines Gewichtes Wasser löslichen Ammoniumalaun $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$.

Indiumsulfid, In_2S_3 , ist auf trockenem Wege als braune Masse, aus neutralen Lösungen als gelber Niederschlag erhalten worden. Das Indiumsulfid verbindet sich mit anderen Sulfiden zu salzartigen Verbindungen z. B. Kalium-Indiumsulfid $\text{In}_2\text{S}_3 \cdot \text{SK}_2$, hellrothen quadratischen Krystallblättchen, in Wasser nicht löslich, durch Säuren leicht zersetzlich.

24. Thallium.

Tl = 204.2.

Das Thallium ist weniger kostbar als die so seltenen Elemente Gallium und Indium, man trifft es vielmehr in der Natur an manchen Stellen; der Crookesit $(\text{Cu, Tl, Ag})_2\text{Se}$, enthält ca. 17.25 Proc. Thallium als Selenid. Es begleitet das Kalium im Sylvin und Carnallit und findet sich auch in einigen Mineralquellen. In kleiner Menge kommt das Thallium in manchen Schwefelkiesen und Kupferkiesen vor; beim Rösten derselben gelegentlich der Schwefelsäurebereitung setzt es sich im Flugstaub, sowie im Schlamm der Bleikammern ab, wo sich auch das Selen vorfindet. Mit Hilfe der Spectralanalyse wurde dieses durch sein chemisches Verhalten höchst interessante Element im Selenschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz 1861 von Crookes entdeckt und erhielt den Namen Thallium (*θάλλος* grüner Zweig), von seiner lichtstarken grünen Spectrallinie (vgl. die Spectraltafel) und der prächtigen Grünfärbung, welche es der nichtleuchtenden Flamme ertheilt. Die Feststellung seiner metallischen Natur und seine genauere Untersuchung verdankt man Lamy (1862).

Zur Darstellung des Thalliums fällt man den schwefelsauren Auszug des Flugstaubs mit Salzsäure als äusserst schwer lösliches Thalliumchlorür TlCl , führt dieses in reines Thalliumsulfat Tl_2SO_4 über, aus dessen Lösung man das reine Metall mit Hilfe von Zink oder durch Elektrolyse abscheidet. Die so erhaltene schwammige oder blättrige Krystallmasse presst man und schmilzt sie unter einer Cyankaliumdecke zusammen.

In Stangen gegossenes Thallium ist krystallinisch, zinnweiss und fast so weich wie Natrium, weshalb man es schneiden, aber kaum mit der Feile bearbeiten kann. Es hat das specif. Gew. 11.8—11.9 und schmilzt gegen 290° ; im Wasserstoffstrom lässt es sich bei Weissglut destilliren. An der Luft oxydirt sich Thallium oberflächlich und wird daher am besten unter Wasser in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. In Salpetersäure und Schwefelsäure löst es sich leicht zu Salzen, aus denen es durch Zink abgeschieden wird, während es seinerseits Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber aus ihren Lösungen ausfällt. Von Salzsäure wird das Thallium dagegen, wegen der Unlöslichkeit seines Chlorürs, nur wenig angegriffen.

Unter allen Elementen ist es das Silber, mit welchem das Thallium in chemischer Hinsicht die meiste Aehnlichkeit hat.

Es war schwierig, die Stelle des Thalliums unter den Elementen zu bestimmen, da es in manchen Beziehungen vollkommen dem Kalium (oder Ammonium) gleicht, in anderen wieder sich naturgemässer dem Blei anschliesst. Es bildet wie die Alkalien ein lösliches, stark alkalisches Oxydulhydrat, ein lösliches Carbonat und Silicat und mehrere seiner Salze, selbst der complicirter zusammengesetzten, sind mit denjenigen des Kaliums von entsprechender Zusammensetzung isomorph (Magnesia-doppelsalze, Alaune, schwer lösliches Platindoppelchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{TlCl}$). Durch seine physikalischen Eigenschaften und diejenigen seiner Halogenverbindungen (ausgenommen das leicht lösliche Fluorid) und des Schwefels steht das Thallium dem Silber und Blei so nahe, dass es häufig mit denselben zusammen beschrieben wird. Sein Atomgewicht und seine Werthigkeit weisen ihm einen Platz in der Aluminiumreihe des periodischen Systems an. Wie man sieht, gibt es auch Elemente „mit complexen Functionen“, obwohl die letzteren in diesem Falle nicht so leicht zu verstehen sind, wie z. B. bei den Oxysäuren und anderen Verbindungen der Kohlenstoffchemie.

Sauerstoffverbindungen des Thalliums.

Thalliumoxydul (Thalliummonoxyd), Tl_2O . Bildet sich bei der oberflächlichen Oxydation des Metalls an der Luft und wird beim Erhitzen des Oxydulhydrats auf 100° bei Luftabschluss rein erhalten. Schwarzes hygroskopisches in Wasser leicht unter Bildung von Oxydulhydrat lösliches Pulver. Schmilzt gegen 300° .

Thalliumoxydulhydrat, $\text{TlOH} + \text{H}_2\text{O}$, gelbe, rhombische Nadeln, leicht löslich in Wasser. Entsteht aus dem Metall bei Einwirkung von Luft und Wasser; in grösseren Mengen erhält man es, indem man eine Thallosulfatlösung (Tl_2SO_4) mit der gerade nothwendigen Menge von Baryhydrat zerlegt. Seine Lösung reagirt stark alkalisch und absorbirt Kohlendioxyd. Auch in Alkohol löslich.

Thalliumtrioxyd, Tl_2O_3 . Beim Erwärmen des Thalliums in Sauerstoff bildet sich dieses Oxyd unter Feuererscheinung als dunkelfarbiges, in Wasser und Alkalien nicht lösliches Pulver. In starker Rothglut zerfällt es in Monoxyd und Sauerstoff.

Thalliumoxydhydrat, $\text{TlO} \cdot \text{OH}$. Wird aus Thalliumtrichloridlösungen durch Alkalien ausgefällt und entsteht ausserdem in mehrfacher Weise. Braunes, in Wasser nicht lösliches Pulver. Gibt bei 100° das Trioxyd, welches (s. o.) beim Glühen schliesslich das Monoxyd liefert. Mit heisser concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Sauerstoff und mit concentrirter Salzsäure Chlor.

Seinen beiden Oxydationsstufen entsprechend, bildet das Thallium zwei Reihen von Salzen, die man auch als Thallo- und Thallverbindungen bezeichnet.

Halogenverbindungen des Thalliums.

Thalliummonofluorid, TlF . Glänzende Oktaëder und Würfel, in Wasser leicht löslich. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in Fluorwasserstoff krystallisirt TlF_2H .

Thalliummonochlorid, Thallochlorid, TlCl . Diese Verbindung, auch Thalliumchlorür genannt, entsteht beim Verbrennen des Thalliums in Chlor und wird aus der Lösung des Oxydulhydrats und der Thallosalze durch Salzsäure als weisser, käsiger Niederschlag gefällt. Es löst sich bei 16° in 377 Theilen, bei 100° in 70 Theilen Wasser und scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung krystallinisch ab. In verdünnter Salzsäure ist es noch weniger und in Ammoniak kaum löslich. Specif. Gew. 7.02. Schmp. 427° . Sdp. ca. 720° . Seine Dampfdichte entspricht zwischen 800 und 1000° der Formel TlCl .

Thalliumtrichlorid, Thallichlorid, TlCl_3 . Bei Zuleiten von Chlor zu in Wasser suspendirtem Thallium oder Monochlorid erhält man eine Lösung, die beim Eindunsten im Vacuum grosse zerfliessliche Prismen $\text{TlCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ liefert. Dieselben verlieren Chlor schon bei 100° unter Bildung des Monochlorids. Aus seiner Lösung fallen Alkalien das Oxydhydrat.

Thalliummonobromid, TlBr . Gleicht dem Chlorür, nur in Wasser noch schwerer löslich.

Thalliummonoiodid, TlI . Aus wässriger Lösung, wie das Chlorür, als gelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver. Schmp. 439° . Siedep. ca. 800° . Wegen seiner äusserst geringen Löslichkeit eignet sich das Jodid zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Thalliums noch mehr als das hierzu auch brauchbare Chlorid.

Salze des Thalliums mit Oxysäuren.

Thallochlorat, TlClO_3 , krystallisirt in wasserfreien Nadeln. Das Thalloperchlorat, TlClO_4 , ist mit Kaliumperchlorat isomorph, bildet rhombische Tafeln und löst sich in dem 10fachen Gewicht Wasser bei 15° .

Thallosulfat, Tl_2SO_4 , rhombische Prismen, isomorph mit Kaliumsulfat, bei 18° in 20 Theilen Wasser löslich. Es bildet mit den Sulfaten der Magnesia, des Eisenoxyduls etc. Doppelsalze, welche mit den entsprechenden Kaliumverbindungen isomorph sind, z. B. $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{SO}_4\text{Tl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; ebenso vermag es das Kalium in den Alaunen zu vertreten, indem sich „Thalliumalaune“ bilden, z. B. $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Thallisulfat, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen des Trioxyds in verdünnter Schwefelsäure in dünnen Blättchen; durch Wasser wird das Salz in Oxydhydrat und Säure zerlegt.

Thallonitrat, TlNO_3 , durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure, von welcher es am leichtesten aufgenommen wird. Bei 18° in 9 Theilen Wasser löslich. Rhombische Prismen, die bei 205° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen.

Thallinitrat, $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen des Hydroxyds in Salpetersäure, farblose Krystalle, gegen Wasser unbeständig.

Neutrale Thallo- und Thalliphosphate und Arseniate sind schwerlöslich.

Thallocarbonat, Tl_2CO_3 . Aus dem Oxydulhydrat und Kohlendioxyd in grossen, glasglänzenden monoclinen Prismen. Löslich in 20 Theilen Wasser. Schmp. 272° . Gibt beim Erhitzen CO_2 ab. Das Bicarbonat löst sich leicht.

Die Lösung des Oxydulhydrats nimmt beim Kochen amorphes Siliciumdioxid auf, unter Bildung von Silicaten; solche entstehen auch beim Zusammenschmelzen des Oxyduls mit SiO_2 als sehr stark lichtbrechende Gläser.

Schwefelverbindungen des Thalliums.

Thalliummonosulfid, Tl_2S . Als schwarzer, amorpher Niederschlag aus einer alkalischen oder essigsäuren Thallosalzlösung; bei Gegenwart von sehr wenig freier Schwefelsäure in äusserst kleinen Tetraedern. In Wasser unlöslich, in Salpetersäure und Schwefelsäure leicht löslich. An der Luft in feuchtem Zustande oxydirt sich das Sulfür rasch zu Sulfat.

Thalliumtrisulfid, Tl_2S_3 . Beim Zusammenschmelzen von Thallium mit Schwefel im Ueberschuss und Verdampfen des letzteren. Amorphe schwarze Masse, unterhalb 12° spröde mit glasigem Bruch, bei höherer Temperatur weich und plastisch. Das Trisulfid verhält sich basischen Metallsulfiden gegenüber wie das Anhydrid einer Sulfosäure $\text{TlS} \cdot \text{SH}$: das Kalium-Thalliumsulfid, $\text{TlS} \cdot \text{K}$ bildet ein durchsichtiges rothes Krystallpulver, das gegen Alkalien beständig ist, von Säuren jedoch zerlegt wird.

Zusammenstellung der Aluminiumgruppe.

	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Bor	10.94	krystallisirt 2.68	—	subl. electr. Ofen
Aluminium . .	27.11	gehämmert 2.67	+ 660°	—
Gallium	70.1	5.96	+ 30°	sehr hoch
Indium	114	7.4	+ 176°	bei Weissglut
Thallium	204.2	11.9	+ 290°	bei Weissglut

Wie bereits oben beim Bor (S. 286) erwähnt wurde, ist dieses Element das einzige der Aluminiumgruppe, welches noch vorwiegend die Eigenschaften eines Nichtmetalls besitzt und daher eine flüchtige Wasserstoffverbindung (BH_3) liefert. Schon das Aluminium hat fast ausschliesslich den Charakter eines Metalls, obwohl sein basisches Oxyd Al_2O_3 starken Basen gegenüber das Verhalten einer schwachen Säure zeigt, indem es mit letzteren die „Aluminate“ gibt. An das Aluminium schliessen sich die selteneren Elemente Gallium, Indium und Thallium an; Gallium und Indium stehen dem Aluminium noch sehr nahe, sind wie dieses an der Luft sehr beständig und bilden Oxydhydrate $[\text{Ga}(\text{OH})_3]$ und $[\text{In}(\text{OH})_3]$, welche sich wie die Thonerde leicht in Alkalien lösen. Wie das erste Glied der Reihe zeigt auch das letzte, das Thallium, eine verhältnissmässig starke Abweichung von den allgemeinen Eigenschaften der Gruppe.

Die gesättigten Verbindungen der Aluminiumgruppe sind dem Typus MR_3 entsprechend zusammengesetzt. Daneben kennt man für Gallium, Indium und Thallium aber auch zahlreiche Derivate der Typen MR_2 und MR : beispielsweise bildet das Indium drei unzersetzt flüchtige Chloride InCl , InCl_2 und InCl_3 .

Gruppe II b. Magnesiumgruppe.

25. Beryllium.

Be = 9.05.

Hauy, welcher die mineralogische Identität des hexagonalen Berylls mit dem durch etwas Chromoxyd grün gefärbten, durchsichtigen Smaragd entdeckt hatte, veranlasste Vauquelin zur chemischen Untersuchung dieser Mineralien. Letzterer fand 1798, dass dieselben nicht, wie angenommen wurde, eine Verbindung von Kieselsäure mit Thonerde und Kalkerde bilden, sondern dass in diesem Doppelsilicat der Thonerde statt des Kalks eine deutlich unterschiedene, neue und eigenthümliche Erde enthalten sei, welche zuerst als „Glycinerde“ (γλυκύς süß, vom Geschmack der Salze), dann aber als Beryllerde bezeichnet wurde. Der Beryll selbst hat die Formel $3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 (\text{SiO}_2 \cdot \text{BeO})$. Andere gleichfalls nicht sehr gewöhnliche beryllhaltige Mineralien sind der rhomboedrische Phenakit SiO_4Be_2 , der monocline Euklas, gleichfalls ein Doppelsilicat von Thonerde und Berylloxyd, und der rhombische Chrysoberyll (Beryll-Aluminat) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$.

Das Beryllium wurde von Wöhler 1828 durch Einwirkung von Kalium auf das Berylliumchlorid als dunkelgraues Pulver erhalten. Zweckmässig wird es durch Einwirkung von Natrium auf Fluorberyllkalium dargestellt. Unter einer Kochsalzdecke geschmolzen ist es ein weisses und nicht sehr hartes, hexagonal krystallisirendes Metall vom spec. Gew. 1.64. Sein Schmelzpunkt liegt nicht weit ab von dem des Silbers; beim Schmelzen in der Oxydationsflamme überziehen sich compacte Massen mit einer dünnen Oxydschicht, während sein Pulver mit starkem Glanz zu Oxyd verbrennt. Durch verdünnte Schwefel- und Salzsäure, sowie Kali- und Natronlauge wird es leicht gelöst. Das metallische Beryllium hat eine mit der Temperatur sehr veränderliche Atomwärme, z. B. bei $300 = 4.55$ (spec. W. = 0.506) und gehört zu den in dieser Richtung anormalen Elementen.

Dieses und seine Aehnlichkeit mit dem dreiwertigen Aluminium (welcher man übrigens diejenige des einwertigen Lithiums mit dem zweiwertigen Magnesium zur Seite stellen kann) liess es, obwohl es keine Alaune zu bilden vermag, lange Zeit mit dem unrichtigen Atomgewicht 13.65 als dreiwertiges Element betrachten; es hätte dann auch eine ziemlich normale Atomwärme gehabt.

Trotzdem steht das Beryllium in seinen meisten Eigenschaften dem zweiwertigen Magnesium weit näher, als dem Aluminium; mit dem Atomgewicht 13.65 hätte es im periodischen System der Elemente zwischen Kohlenstoff (Atomgewicht 12) und Stickstoff (14) stehen müssen, wo sich doch keine Lücke befand; und in der That wurde durch die experimentell sehr schwierige Dampfdichtebestimmung des Berylliumchlorids (Nilson und Petersson) nachgewiesen, dass diesem schwer flüchtigen Körper, im vollständigen Gaszustand zwischen $690-800^\circ$ die

Molecularformel BeCl_2 zukommt. Das einzige Oxyd des zweiwerthigen Berylliums ist hiernach BeO , das Hydrat BeO_2H_2 verhält sich wie eine Base und gibt mit den meisten Säuren lösliche Salze.

Berylliumoxyd, Beryllerde, BeO . Man schliesst den Beryll auf, filtrirt die saure Lösung der Basen von der unlöslichen Kieselsäure ab, und trennt die Thonerde von der Beryllerde mit Hilfe (von Alaundarstellung und) von Ammoniumcarbonat, welches die Thonerde fällt und das Beryllium gelöst hält. Die Ammoniumcarbonatlösung der Beryllerde wird angesäuert und durch Ammoniakzusatz Berylliumoxydhydrat BeO_2H_2 als weisser, gelatinöser Niederschlag ausgefällt. Das Oxydhydrat löst sich wie in Ammoniumcarbonat, auch in Kalilauge, wird aber aus dieser Lösung beim Kochen wieder ausgefällt. Nach dem Waschen, Trocknen und Glühen des Oxydhydrats erhält man das Berylliumoxyd BeO als weisses, amorphes, unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 3.0, welches sich im Porzellanofen in äusserst kleine dem Korund gleichende, harte Prismen umwandelt. In Säuren ist das Oxyd um so schwieriger löslich, je stärker es geblüht wurde.

Berylliumchlorid, BeCl_2 . Aus Berylliumoxyd und Kohle mit Chlor bei Glühhitze. Vollkommen rein wird es durch Erhitzen von Beryllium in Chlorwasserstoff erhalten. Zerfliesst an feuchter Luft und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung auf; die aus Oxydhydrat und Salzsäure erhaltene Lösung hinterlässt, über Schwefelsäure eingedunstet, farblose Krystalle $\text{BeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Es bildet Doppelsalze mit PtCl_4 , SnCl_4 und HgCl_2 . Die Dampfdichte der wasserfreien Substanz ist zwischen $686-800^\circ = 2.853 - 2.793$; für BeCl_2 berechnet sie sich 2.770.

Berylliumsulfat, $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, bildet quadratische Krystalle, die im gleichen Gewichte Wasser löslich sind; aus saurer Lösung erhält man monocline Krystalle $\text{BeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Mit Kaliumsulfat entsteht ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Doppelsalz $\text{BeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, das in seinen Eigenschaften sich von den Alaunen durchaus unterscheidet; ein ähnliches Doppelsalz existirt mit Ammoniumsulfat.

Berylliumcarbonat, $\text{BeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Wasserlösliche Krystalle, die sehr leicht CO_2 abspalten. Aus Berylliumsalzen wird durch Ammoniumcarbonat ein basisch kohlen-saures Salz gefällt, löslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, aber sich beim Kochen wieder abscheidend. Durch Alkohol wird aus der Lösung in überschüssigem Ammoniumcarbonat ein krystallinisches Doppelsalz $3\text{BeCO}_3, \text{BeO}_2\text{H}_2, 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ausgefällt.

Berylliumcarbid, Be_2C , aus Beryllerde und Kohle im elektrischen Ofen. Mikrokrystallinische, Quarz ritzende Masse. Gibt mit Wasser, rascher mit conc. Natron-lauge Methan CH_4 .

Von den übrigen Metallen lässt sich das Beryllium, wie das Aluminium, durch die Unlöslichkeit seines Oxydhydrats in Ammoniak, sowie dessen Löslichkeit in Alkalien trennen; vom Thonerdehydrat scheidet man es vermittelst Ammoniumcarbonat (s. o.).

26. Magnesium.

$$\text{Mg} = 24.36.$$

Obwohl man schon seit dem Ende des 17. Jahrhunderts das Vorkommen der Magnesia in Mineralquellen, dem Seewasser, sowie den Mutterlauge des Kochsalzes und des Salpeters, besonders in Form von Magnesiumchlorid MgCl_2 und Bittersalz $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, ferner die durch Verarbeitung gewonnene Magnesia alba kannte, verwechselte man die Magnesia oder Bittererde doch mit dem Kalk. Die Verschiedenheit der beiden zeigte erst Black 1755. Unterscheidende Merkmale waren für ihn die Löslichkeitsunterschiede der schwefelsauren Salze,

sowie der gebrannten Magnesia und des gebrannten Kalks in Wasser. Man lernte dann bald, besonders durch Bergman 1775, das chemische Verhalten der Magnesia genauer kennen. Reines Metall wurde jedoch erst 1830 von Liebig und Bussy dargestellt und von Bunsen 1852 durch Elektrolyse gewonnen.

Auf der Erde ist das Magnesium, stets in gebundener Form, sehr verbreitet und erscheint in der Regel gemeinsam mit den ähnlichen Calciumverbindungen, obwohl es in geringerer Menge wie letztere vorkommt. Magnesiumhaltige Mineralien sind besonders der rhomboëdrische Magnesit, MgCO_3 ; der rhomboëdrische Dolomit $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$, eine Verbindung oder isomorphe Mischung von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat; der rhombische Carnallit, $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$; der Kieserit $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; der reguläroctaëdrische Spinell $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ (Härte 8); sehr zahlreich zeigen sich die Silicate, wie Asbest oder Tremolith, $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{SiO}_3$; Talk, Meerschäum, Serpentin, Speckstein sind wasserhaltige Magnesiumsilicate; kiesel-saure Magnesia bildet auch einen Hauptbestandtheil von Hornblende, Augit, Olivin, Turmalin und findet sich in kleinen Mengen in sehr vielen Silicaten. Aus diesen gelangt das Metall in die natürlichen Gewässer (s. o.), sowie in die Ackererde, und ist daher neben Calcium auch stets in der Asche der Pflanzen, der thierischen Säfte und Knochen vorhanden.

Man gewinnt das Magnesium nach der Methode von Bunsen durch Elektrolyse des Chlorids. In neuerer Zeit verwendet man dazu den Carnallit, welcher in einem Gussstahliegel, der zugleich die Function der negativen Elektrode versieht, geschmolzen wird; als positiven Pol lässt man Kohle eintauchen. Das durch Zersetzung des Chlorids MgCl_2 entbundene Chlor wird abgeleitet und die Oxydation des abgeschiedenen Magnesiums durch Ueberleiten von Wasserstoff oder kohlendioxydfreiem Generatorgas verhindert. Nach dem älteren jetzt zurücktretenden Verfahren wurde der Carnallit durch Natrium zerlegt, in der Art, wie das auch für die Aluminiumdarstellung geschah.

Das **Magnesium** ist ein silberweisses Metall; an trockener Luft nicht veränderlich, an feuchter sich mit einer dünnen Oxydschicht überziehend. Man kann es hämmern, feilen, poliren, zu Draht ausziehen und zu Blech walzen, obwohl es nur geringe Zähigkeit hat. Seine Härte ist etwa die des Kalkspaths. Sein spec. Gew. ist 1.75. Es schmilzt bei 700 bis 800° und ist etwas weniger flüchtig als Zink; im Vacuum sublimirt es in glänzendweissen, hexagonalen Prismen. Im Wasserstoffstrome lässt sich das Magnesium destilliren.

Bringt man das Magnesiumband des Handels in eine Flamme, so verbrennt es zu Magnesia MgO mit sehr hellem und weissem Licht, welches an chemischen Strahlen sehr reich ist und daher häufig zum Photographiren in geschlossenen dunkeln Räumen benutzt wird, wie auch zu Signal- und Feuerwerkszwecken. Eine Magnesiumlampe mit Uhrwerk und Drahtrolle zeigt Fig. 120. Die technische Verwendung des Magnesiums ist jedoch eine nur beschränkte.

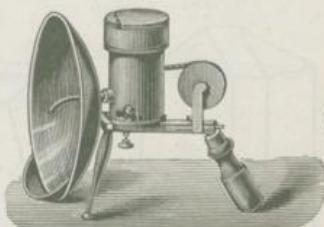
Magnesium wird von Wasser selbst bei dessen Siedetemperatur kaum angegriffen; auch von Alkalien wird es nicht gelöst, dagegen leicht von verdünnten Säuren, indem sich Salze bilden.

Sauerstoffverbindungen des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, Magnesia (Bittererde, Talkerde), MgO . Entsteht beim Verbrennen des Magnesiums und wird gewöhnlich durch Glühen des Hydroxyds oder basischen Carbonats (der magnesia alba), sowie aus Salzen mit flüchtiger Säure erhalten. Das Magnesiumoxyd bildet so (als magnesia usta) ein lockeres weisses, unerschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 3.2; das letztere wird durch Erhitzen des Oxyds auf Weissglut bis 3.65 gesteigert. Im elektrischen Ofen schmilzt Magnesia noch schwieriger als Kalk und bildet nach dem Wiedererstarren sehr schöne Krystalle. Magnesia bläut zwar angefeuchtetes Lakmuspapier, ist aber in Wasser nahezu unlöslich; in Berührung mit demselben geht sie langsam in's Oxydhydrat über und absorbiert Feuchtigkeit und Kohlendioxyd auch aus der Luft. Magnesia dient zur Verfertigung basischer feuerfester Ziegel, Stifte (die in der Knallgasflamme starkes Licht ausgeben), Tiegel etc. Locker gebrannte Magnesia wird medicinisch zur Bindung der Mangansäure verwendet.

Magnesiumoxydhydrat, $Mg(OH)_2$, wird durch Alkalien aus gelösten Magnesiumsalzen als weisser, amorpher Niederschlag erhalten, der sich in Wasser fast nicht löst. Von Ammoniaksalzen wird das Hydrat aufgenommen, indem lösliche Doppelsalze entstehen. Beim Erhitzen verliert $Mg(OH)_2$ das Wasser erst in höherer Temperatur.

Fig. 120.



?

o. selbste
Magnesia

Halogenverbindungen des Magnesiums.

Magnesiumfluorid, MgF_2 , kommt in Savoyen in farblosen, quadratischen, unlöslichen Krystallen (Sellaït) vor, die sich aus der amorphen Form auch durch Umschmelzen mit $NaCl$ erhalten lassen.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, findet sich im Meerwasser, in Soolquellen, in Salzlagern mit anderen Salzen zu Doppelverbindungen vereinigt. Aus seiner stark concentrirten wässrigen Lösung erhält man zerfliessliche, monocline Krystalle $MgCl_2 + 6H_2O$. Versucht man dieses Salz bei höherer Temperatur zu trocknen, dann zersetzt es sich theilweise: $MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO$. Fügt man der Lösung jedoch Chlorammonium zu, so bildet sich das rhombische Doppelsalz $MgCl_2 \cdot NH_4Cl + 6H_2O$, welches beim Erhitzen und Glühen reines $MgCl_2$ gibt. Diese blättrig krystallinische, sehr hygroskopische Masse schmilzt bei 708° und verflüchtigt sich in einer Wasserstoffatmosphäre unverändert bei noch höherer Temperatur.

Das dem Ammoniumdoppelsalz entsprechende zerfliessliche rhombische Kaliumdoppelsalz findet sich in Salzlagern (Stassfurt) als Carnallit, $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$, dem Material für die Industrie der Kalisalze.

Magnesiumbromid, $MgBr_2$, und Magnesiumjodid, MgJ_2 sind im Meerwasser und zahlreichen Salzsoolen enthalten.

Verbindungen des Magnesiums mit Oxysäuren.

Magnesiumsulfat (Bittersalz, schwefelsaure Magnesia), $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Findet sich im Meerwasser und in den meisten Salzquellen; als Kieserit $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ auf Salzlagern. Das Magnesiumsulfat MgSO_4 krystallisiert aus der gesättigten Lösung unter 0° immer mit $12\text{H}_2\text{O}$ (Krystallwasser), bei gewöhnlicher Temperatur bildet es rhombische Prismen von Bittersalz mit $7\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 121), in der Wärme monocline Krystalle mit $6\text{H}_2\text{O}$; bei 150° gibt es das Krystallwasser ab bis auf $1\text{H}_2\text{O}$, welches erst oberhalb 200° entweicht; das wasserfreie Salz schmilzt bei starker Glühhitze nicht unzersetzt.

Aus Dolomit stellt man das Bittersalz dar, indem man denselben zur Verjagung der Kohlensäure brennt, den Kalk mit wenig Salzsäure auszieht, die zurückbleibende Magnesia in Schwefelsäure löst und diese Lösung krystallisieren lässt. — Aus dem Kieserit, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, wäscht man zunächst die Verunreinigungen weg und löst dann in heissem Wasser, worauf beim Erkalten das Bittersalz auskrystallisiert.

Fig. 121.

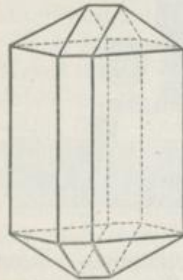
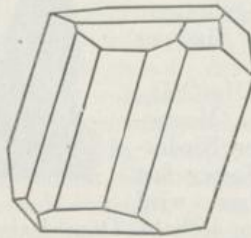


Fig. 122.



Magnesia in Schwefelsäure löst und diese Lösung krystallisieren lässt. — Aus dem Kieserit, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, wäscht man zunächst die Verunreinigungen weg und löst dann in heissem Wasser, worauf beim Erkalten das Bittersalz auskrystallisiert. Dieses Salz löst sich bei 0° im vierfachen Gewichte Wasser; es dient als Purgirmittel; man benutzt es auch zur

Appretur baumwollener Stoffe, zur Darstellung von Magnesiumpräparaten etc.

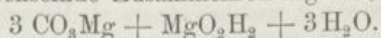
Mit den Alkalisulfaten vereinigt sich Magnesiumsulfat zu Doppelsalzen von der Formel $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ etc.; dieselben bilden monocline Prismen (Fig. 122). Mit weiteren Salzen treten diese Doppelsalze zu noch complicirteren Verbindungen (Kainit, Polyhalit) zusammen.

Phosphate des Magnesiums. Das normale Magnesiumorthophosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}_3 (+ 7\text{H}_2\text{O})$ findet sich neben dem Calciumphosphat in Knochen etc.; durch Fällung von Bittersalzlösung mit normalem Natriumphosphat erhält man es als weissen, erst in 5000 Theilen Wasser löslichen Niederschlag. Einfach saures Magnesiumphosphat $\text{PO}_4\text{MgH} + 7\text{H}_2\text{O}$ ist ein in Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, der auf Zusatz von gewöhnlichem, einfach phosphorsaurem Natron zu Magnesiälösungen sich abscheidet, bei grösserer Concentration zunächst amorph; an der Luft verwittert das Salz. Zweifach saures Magnesiumphosphat ist nicht bekannt. — Ammoniummagnesiumphosphat, $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$, wird, mitunter anfänglich amorph, dann in kleinen rhombischen Krystallen ausgefällt, wenn man zu einer mit Ammoniak und Ammoniumsalzen vermischten Magnesialösung gewöhnliches phosphorsaures Natron zufügt. Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser, besonders in ammoniakhaltigem, eignet sich dieser Niederschlag

vortrefflich zum qualitativen Nachweis wie zur quantitativen Bestimmung der Magnesia (und der Phosphorsäure, resp. des Phosphors, nachdem man ihn oxydirt hat). Beim Glühen verwandelt sich das Ammoniumdoppelsalz in pyrophosphorsaure Magnesia $P_2O_7Mg_2$. Zuweilen scheidet sich das Ammoniummagnesiumphosphat in Form unlöslicher Concretionen aus thierischen Flüssigkeiten (aus Harn; Guano). In verdünnten Säuren sind die Magnesiumphosphate leicht löslich.

Ammoniummagnesiumarseniat, $AsO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$, wird wie das entsprechende phosphorsaure Salz dargestellt und gleicht diesem in jeder Beziehung.

Magnesiumcarbonate. Das normale Carbonat, $MgCO_3$, findet sich als Magnesit (Talkspath, Bitterspath) in rhomboëdrischen Krystallen, isomorph mit Kalkspath, oder in kryptokrystallinischen Massen als dichter, gewöhnlicher Magnesit, der in Gneiss, Grauwacke, Serpentin eingelagert ist. Letzterer verliert sein CO_2 zwischen 200 und 300° zum grössten Theil. — Aus Magnesiumlösungen wird durch kohlen saure Alkalien, unter Entbindung von etwas CO_2 , ein wasserhaltiger Niederschlag von basischem Magnesiumcarbonat ausgefällt, der eine je nach Umständen sehr wechselnde Zusammensetzung hat, z. B.:



Letztere Formel kommt annähernd der Magnesia alba des Handels zu, einem blendend weissen, lockeren Pulver oder leicht zerreiblichen Stücken. Wenn man zu unter Wasser befindlichen Magnesiicarbonaten oder auch Magnesia Kohlendioxyd zuleitet, dann tritt vollständige Lösung ein, aus welcher sich beim Stehen an der Luft wasserhaltiges Magnesiumcarbonat, $CO_3Mg + 3 H_2O$, in feinen Nadeln ausscheidet; bei tieferer Temperatur krystallisiren Tafeln von $CO_3Mg + 5 H_2O$; beim Kochen mit Wasser verliert dieses neutrale Salz Kohlendioxyd, indem es in basisches Salz übergeht.

Der Dolomit ist in reinem Zustande ein durchscheinendes, rhomboëdrisches Mineral, welches man als eine Doppelverbindung von Magnesiumcarbonat mit Calciumcarbonat, $CO_3Mg + CO_3Ca$, auffassen kann; in körnigkrystallinischem oder derbem Zustande liefert er das Material zu bedeutenden Gebirgsstöcken. Häufig ist demselben noch mehr Calciumcarbonat beigemischt. Um die Magnesia alba aus dem Dolomit zu gewinnen, glüht man ihn, bis die Magnesia ihr CO_2 abgegeben hat, behandelt ihn darauf unter Wasser und einem Druck von 5 bis 6 Atmosphären mit Kohlendioxyd und leitet in die so gewonnene Lösung von Magnesiumbicarbonat Wasserdampf bis zu deren Sieden ein, worauf die Magnesia alba in sehr lockerer Form ausfällt. Auch in Magnesiumsulfat (Bittersalz) lässt sich der Dolomit überführen, wie das bereits oben angegeben worden ist.

Schwefelmagnesium.

Magnesiumsulfid, MgS , entsteht, wenn man Magnesiumfeile bei schwacher Glühhitze in Schwefeldampf einträgt, oder beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühende Magnesia. Schwer schmelzbare, stahlgraue, oberflächlich braune Masse. Unbeständig, zerfällt

das Sulfid mit Wasser zu Magnesia und Schwefelwasserstoff. Gibt mit Alkalisulfiden zur Elektrolyse geeignete Doppelsulfide.

Stickstoffmagnesium.

Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 , erhält man als grünlichgelbes Pulver, durch directe Vereinigung der Elemente, wenn man Stickstoff bei Rothglut über Magnesiumfeile leitet. Es zerfällt mit Wasser und schon an feuchter Luft zu Ammoniak und Magnesiumoxydhydrat. Auch mit Phosphor vereinigt sich Magnesium zu Magnesiumphosphid, Mg_3P_2 , einer grauen, faserig krystallinischen Masse.

27. Zink.

Zn = 65.41.

Die Alten kannten das Zink noch nicht, wohl aber dessen Legirung mit Kupfer, das Messing, welches sie durch Verschmelzen zinkhaltiger Kupfererze bereiteten. Im Grossen wurde das Zink zuerst um die Mitte des 18. Jahrhunderts bei Bristol in England gewonnen und auf dem Continent errichtete man das erste Zinkwerk 1807 in Lüttich. Besonders wichtige Zinkerze sind die regulär krystallisirende, aber häufig derb auftretende Zinkblende, ZnS , der rhomboedrische Zinkspath oder edle Galmei $ZnO.CO_2$, und das oft mit diesem zusammen vorkommende rhombische Kieselzinkerz oder Kieselgalmei, $SiO_4Zn_2 + H_2O$, sowie der wasserfreie rhomboedrische Willemit, SiO_4Zn_2 . Jährlich werden mehr als 350.000 Tonnen Zink producirt, wovon etwa 40 Proc. auf Rheinland und Belgien, 25 Proc. auf Schlesien, 20 Proc. auf die Vereinigten Staaten kommen; nach dem Eisen und Blei ist das Zink das wohlfeilste Metall.

Zur Gewinnung des Metalls führt man die Erze durch Rösten in Zinkoxyd über, und destillirt dieses mit zerkleinerter Kohle in verschiedenartigen Vorrichtungen, namentlich aus feuerfesten röhrenförmigen Retorten, die reihenweise in den Oefen neben- und untereinander liegen oder aus grossen Muffeln. Bei hoher Temperatur verflüchtigt sich das Metall und sammelt sich in eisernen Vorlagen an; dieses Rohzink wird von den noch beigemengten Verunreinigungen befreit, indem man es umschmilzt. Während des Beginns der Destillation sammelt sich in den noch kalten Vorlagen sehr fein zertheiltes pulverförmiges Zink, dem etwas Zinkoxyd beigemischt ist, an, der sogenannte Zinkstaub. Das reinste Zink erhält man durch wiederholte elektrolytische Refinement des Metalls in basischen Zinksulfatlösungen, Umschmelzen und Sublimation des schwammigen Products im Vacuum. Ein neuerer Vorschlag zur Zinkgewinnung geht dahin, durch Erzzüstung gewonnenes Zinkoxyd mittels Aluminiumsulfat (als wasserlösliches Gemenge von Zinksulfat, mit basischem Aluminiumsulfat) oder Alaun in Lösung zu bringen und durch den elektrischen Strom abzuscheiden.

Chemisch reines, gegossenes Zink vom spec. Gew. 6.91, daran kenntlich, dass es von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen wird, hat eine grauweisse bis bläuliche Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich hart und so spröde, dass man es zerstoßen kann. Bei 100

bis 150° ist das Zink dehnbar, und lässt sich zu Draht ausziehen, hämmern und walzen, wodurch das specif. Gew. auf 7.2 steigt und auch die Festigkeit sehr zunimmt. Oberhalb 200° wird es wiederum spröde und pulverisirbar, schmilzt bei 412° und siedet gegen 950°. Der Zinkdampf hat das specif. Gew. 2.35 und besteht somit aus isolirten Atomen, gerade so wie der Dampf des Cadmiums und Quecksilbers (s. u.).

An der Luft ist das Zink ziemlich beständig, und bedeckt sich nur langsam mit einer dünnen Oxyd- und Carbonatschicht. Beim Erhitzen dagegen verbrennt das Metall mit blendender, blauweisser Flamme zu Zinkoxyd. In verdünnten Säuren löst es sich besonders dann leicht unter Wasserstoffentwicklung auf, wenn es nicht ganz rein ist oder wenn man durch Zusatz von Platinchlorid auf seiner Oberfläche eine Schicht von Platin niederschlägt (vgl. S. 21); kalte verdünnte Salpetersäure löst das Zink ohne Gasentwicklung, indem der Wasserstoff die Säure theilweise zu Ammoniak reducirt. Ebenso wird heisse oder zu concentrirte Schwefelsäure durch den Wasserstoff zu einem kleinen Theil zu Schwefelwasserstoff reducirt. Auch die Alkalien lösen das Zink unter Wasserstoffentwicklung; auf Wasser wirkt der Zinkstaub ziemlich leicht ein, nicht aber das compacte Zink.

Man benutzt das Zink zum Giessen mancher Kunstobjecte und Decorationen; zum Verzinken (Galvanisiren) von Eisen, um dasselbe dadurch gegen das Rosten zu schützen; von den Zinkverbindungen dadurch gegen das Rosten zu schützen; von den Zinkverbindungen finden Verwendung besonders das Zinkoxyd, Chlorzink und der Zinkvitriol. Ausserdem dient das Zink zur Herstellung der wichtigen, als Messing bekannten Kupferlegirung (vgl. Kupfer). In der chemischen Praxis finden sowohl das granulirte Metall, wie auch der Zinkstaub (s. o.) häufig Verwendung als energische Oxydationsmittel.

Sauerstoffverbindungen des Zinks.

Zinkoxyd, ZnO . Das natürlich vorkommende hexagonale Rothzinkerz, ZnO , ist durch Manganoxyde roth gefärbt. Bei starkem Erhitzen an der Luft verbrennt das Zink zu flockigem, weissem Oxyd (lana philosophica, flores Zinci). Im Grossen wird das Oxyd durch Glühen des basischen Carbonats dargestellt oder durch Destilliren des Zinks in grossen Kammern, durch die ein Luftzug streicht, welcher die eintretenden Zinkdämpfe verbrennt und kommt als Zinkweiss in den Handel. Das aus Carbonat oder Zink erhaltene Oxyd ist ein amorphes, weisses Pulver (vom specif. Gew. 5.6), welches sich in der Hitze gelb färbt, aber nicht schmilzt. Beim starken Glühen in einem Sauerstoffstrome wandelt es sich in hexagonale Prismen um. Aus den löslichen Zinksalzen wird durch Alkalien Zinkoxydhydrat, ZnO_2H_2 , in weissen amorphen Flocken gefällt, die sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung von Zinkoxydnatron, $ZnO.Na_2O$, lösen; salzartige Verbindungen der letzteren Art entstehen auch beim Auflösen von metallischem Zink in wässrigen Alkalien unter Wasserstoffentwicklung. Das Oxydhydrat scheidet sich in durchsichtigen rhombischen Säulen aus, wenn man in seine ammoniakalische Lösung einen mit Kupferdraht umwickelten Zinkstreifen legt.

Halogenverbindungen des Zinks.

Zinkchlorid, Chlorzink, ZnCl_2 . Bildet sich beim Erwärmen des Zinks in Chlorgas, beim Destillieren von Zinkoxyd mit Salmiak oder von wasserfreiem Zinksulfat mit Chlorcalcium; wird auch durch Auflösen von Zink in Salzsäure, Eindampfen und Destillieren des Rückstandes dargestellt. Es bildet eine weisse, zerfliessliche und in Alkohol lösliche Masse, die bei 262° schmilzt und sich bei 730° in einen Dampf von der Moleculargrösse ZnCl_2 (bei 900°) verwandelt. Versetzt man die stark eingedampfte noch warme, infolge Entweichens von Salzsäure etwas Oxyd, resp. Oxychlorid enthaltende Lösung mit Salzsäure, so krystallisiren beim Erkalten zerfliessliche Octaeder, $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Durch Abdampfen einer wässrigen Chlorzinklösung entstehen Zinkoxychloride, wie $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$; ebenso erhärtet beim Zusammenbringen von Chlorzinklösung und Zinkoxyd die zunächst gebildete plastische Masse bald wie ein Gypsbrei.

Mit Ammoniak vereinigt sich das Chlorzink zu mehreren Verbindungen, unter welchen sich namentlich diejenige $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_3$ durch luftbeständige, rhombische Krystalle auszeichnet. Mit den Chloriden der Alkalimetalle entstehen gut krystallisirende, aber zerfliessliche Doppelchloride, wie z. B. $\text{ZnCl}_2 + 2\text{KCl}$.

Das Chlorzink besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Wasser und entzieht daher dessen Elemente besonders vielen organischen Substanzen, weshalb man Chlorzink als Aetz- und Desinfectionsmittel und bei der Darstellung von Präparaten als condensirendes Reagenz benutzt.

Dem Zinkchlorid ähnlich verhalten sich das Bromid Sdp. 650° und das an der feuchten Luft sehr zersetzliche Jodid; das Fluorid, ZnF_2 , bildet schwerlösliche, rhombische Kryställchen.

Salze des Zinks mit Oxysäuren.

Zinksulfat, Zinkvitriol, ZnSO_4 . Wird leicht beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten und im Grossen durch schwaches Rösten von Zinkblende und Auslaugen mit Wasser dargestellt. Aus der stark eingeeengten Lösung setzen sich beim Erkalten farblose rhombische Säulen $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ab, die mit Bittersalz isomorph sind und sich in Wasser sehr leicht lösen. Bei höherer Temperatur krystallisiren wasserärmere Hydrate aus.

Mit den Alkalisulfaten bildet der Zinkvitriol, wie das Bittersalz, monocline Doppelsalze, z. B. $\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Zinkcarbonat, ZnCO_3 , kommt als rhomboëdrischer Zinkspath oder edler Galmei mitunter rein vor und wird aus Zinksalzlösungen durch Kaliumbicarbonat als weisses wasserhaltiges Salz ausgefällt. Neutrales Alkalicarbonat schlägt aus den Zinklösungen je nach den Bedingungen wechselnd zusammengesetzte basische Carbonate nieder, die in Wasser und einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, dagegen in einem Ueberschuss von Ammoniumcarbonat löslich sind. Zur quantitativen Bestimmung fällt man eine siedende Zinklösung mit Na-

triumcarbonat, wäscht, trocknet, glüht und wägt als Zinkoxyd. Die zugleich mit Zinkspath sich findende Zinkblüthe $\text{ZnCO}_3 + 2 \text{ZnO}_2\text{H}_2$ ist ein basisches Carbonat.

Schwefelzink.

Zinksulfid, Schwefelzink, ZnS , ist in Form der regulären Zinkblende das wichtigste Zinkerz; weit seltener krystallisirt das Schwefelzink hexagonal als Wurtzit. In der letzteren Form sublimirt es bei sehr starkem Erhitzen in einem Strome von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff. Als weissen in Wasser und Alkalien unlöslichen Niederschlag, der zum qualitativen Nachweise des Zinks dient, erhält man das Schwefelzink beim Zufügen von Schwefelalkalien zu Zinksalzlösungen; diese Fällung löst sich leicht in verdünnten Säuren, dagegen nicht in Essigsäure auf. — Mit Selen und Tellur gibt das Zink gleichfalls regulär krystallisirende Verbindungen.

28. Cadmium.

$\text{Cd} = 112.0.$

Dieses Metall wurde 1817 von Stromeyer in Göttingen bei der näheren Untersuchung eines zwar eisenfreien, aber gelbgefärbten Zinkoxyds entdeckt und benannt; fast gleichzeitig wurde es auch von mehreren anderen Chemikern beobachtet. Die meisten Zinkerze sind cadmiumhaltig; bei der Gewinnung des Zinks sammelt sich das flüchtigere Cadmium in den ersten Theilen des Destillats an und kann durch wiederholte Destillation nahezu rein gewonnen werden. Ganz rein erhält man es durch Ausfällen aus der sauren Lösung vermittelst Zinkblech, oder indem man das in verdünnten Säuren unlöslich gelbe Schwefelcadmium, CdS , durch H_2S ausfällt, wiederum löst und in's Carbonat überführt, das man nach dem Trocknen durch Glühen mit Kohle reducirt.

Das **Cadmium** ist in compacten Massen ein fast silberweisses, ziemlich hartes und zähes Metall von regulärer krystallinischer Structur. Es lässt sich zerschneiden, zu Blech auswalzen und zu Draht ausziehen. Es lässt sich zerschneiden, zu Blech auswalzen und zu Draht ausziehen. Das spec. Gew. ist 8.6. Cadmium schmilzt bei 320° und siedet bei 770° . Das Volumgewicht des gelben Dampfes wurde bei 1040° zu 3.94 gefunden, woraus sich das Moleculargewicht 111.6 berechnet, d. h. der Cadmiumdampf besteht aus isolirten Atomen.

An der Luft überzieht sich das Metall langsam mit einer sehr dünnen Oxydationsschicht, beim Erhitzen verbrennt es mit leuchtender Flamme zu Oxyd, welches als brauner Rauch entweicht. In Salpetersäure löst es sich leicht auf, in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nur allmählich unter Wasserstoffentwicklung. Die Salze des Cadmiums sind farblos. — Von den Legirungen des Cadmiums zeichnen sich mehrere durch ihren tiefen Schmelzpunkt aus. Eine Legirung aus 8 Thln. Bi, 4 Pb, 2 Sn und 2 Cd (Wood'sches Metall) schmilzt bei etwa 70° ; eine

solche aus 8 Pb, 15 Bi, 4 Sn und 3 Cd bei etwa 60°; das cadmiumfreie „Rose'sche Metall“, bestehend aus 2 Thln. Bi, 1 Pb und 1 Sn schmilzt dagegen erst bei etwa 94°.

Cadmiumoxyd, CdO, durch Verbrennen des Metalls, Zerlegen des Wassers in der Glühhitze durch Cadmiumdampf oder Glühen des Oxydhydrats oder Carbonats als braunes, unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 6.95. Beim Glühen des Nitrats oder Sulfats in mikroskopischen schwarzblauen Octaedern vom spec. Gew. 8.1. Durch längere Digestion mit Wasser geht es in weisses Cadmiumoxydhydrat CdO_2H_2 , über, welches man auch durch Ausfällen verdünnter Cadmiumlösungen als weissen Niederschlag erhält, der aus der Luft CO_2 anzieht.

Cadmiumchlorid, CdCl_2 . Dampft man die salzsaure Lösung des Cadmiums ein, so erhält man leicht verwitternde Prismen, $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche wasserfrei bei 540° schmelzen und bei etwa 900° destilliren. Cadmiumbromid, $\text{CdBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, lange weisse Nadeln in Alkohol löslich. Cadmiumjodid, CdJ_2 , aus Alkohol in glänzenden hexagonalen Tafeln; auch in Wasser und Aetheralkohol leicht löslich, weshalb es in der Photographie verwendet wird.

Cadmiumnitrat, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, an der Luft zerfliessliche Nadeln; durch Auflösen des Metalls oder Oxyds in NO_3H .

Cadmiumsulfat, CdSO_4 , krystallisirt aus Wasser meistens in durchsichtigen, monoclinen Krystallen $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Seine Aehnlichkeit mit den Sulfaten des Zinks und Magnesiums zeigt sich in den monoclinen Doppelsalzen $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ etc.

Cadmiumsulfid, CdS, findet sich in der Natur bisweilen hexagonal krystallisirt als gelber Greenockit und lässt sich so auch künstlich herstellen. Durch Fällen einer sauren Cadmiumlösung erhält man es als gelben Niederschlag. Für das Cadmium charakteristisch ist die Fällbarkeit des Sulfids auch in Gegenwart von Cyankalium, worauf die Trennung vom Kupfer beruht.

29. Quecksilber.

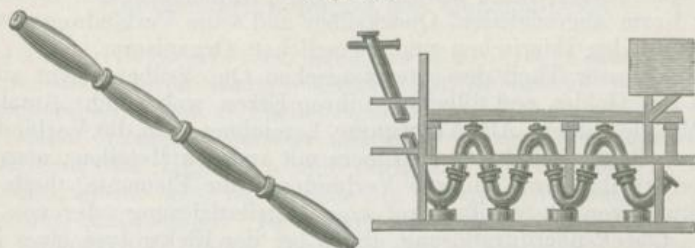
Hg = 200.3.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall (Hydragyrum, von ἕδωρ Wasser und ἀργυρος Silber, auch Mercurius, oder Argentum vivum, lebendiges (= leichtbewegliches) Silber oder Quecksilber genannt) und wurde schon vor Beginn unserer Zeitrechnung aus dem Zinnober gewonnen. Dieser letztere, das Quecksilbersulfid, HgS , ist das hauptsächlichste Vorkommen des Quecksilbers in der Natur; ausserdem findet sich das Metall noch gediegen in Tropfen oder grösseren flüssigen Massen auf Gängen, oder in Klüften und Höhlungen des Gesteins; als Amalgam trifft man es mitunter in Verbindung mit Silber sehr schön krystallisirt, sowie auch mit anderen Metallen. Oesterreich (Idria) producirt jährlich über 500 Tonnen Quecksilber, Italien

(Toscana) etwas weniger, Spanien (Almaden) über 1500 Tonnen, die Vereinigten Staaten (Neu-Almaden in Californien, entdeckt 1848) über 2000 Tonnen. Quecksilber findet man auch in Kärnthen, Ungarn, in der Pfalz (Wolfsstein, Landsberg), in Peru und an anderen Orten. Viele Fahlerze sind quecksilberhaltig.

Die Gewinnung des Quecksilbers ist verglichen mit derjenigen anderer Metalle sehr einfach, zugleich aber auch sehr verlustreich. Man röstet die Quecksilbererze, besonders den Zinnober, gewöhnlich in cylindrischen Schachtöfen und condensirt das entweichende Metall ($\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$) in gemauerten Kammern; noch vollständiger in Condensationsvorrichtungen, die aus einer Reihe gut ineinander passender Thonröhren, den

Fig. 123.



Aludeln, oder gusseisernen, gebogenen Röhren, welche mit den unteren offenen Schenkeln in Wasser eintauchen, zusammengestellt werden (Fig. 123). Seltener gibt man zur Entschwefelung des Zinnobers Eisen ($\text{HgS} + \text{Fe} = \text{Hg} + \text{FeS}$) oder Kalk hinzu ($4\text{HgS} + 4\text{CaO} = 4\text{Hg} + 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4$). Das so erhaltene Quecksilber wird von mechanisch eingeschlossenen Verunreinigungen befreit, indem man es durch Beutel aus Leder oder Leinwand durchpresst und wird in starken schmiedeeisernen Flaschen mit etwa 75 kg Inhalt versendet.

Zur vollständigen Reinigung von anderen Metallen kann man das Quecksilber des Handels entweder nochmals vorsichtig destilliren, wobei jedoch stets geringe Mengen fremder Metalle übergehen, oder man lässt das Quecksilber in feinem Strahl durch eine hohe Schicht von verdünnter Salpetersäure fließen, welche die fremden Metalle leichter löst als das Quecksilber, wäscht hierauf mit Wasser und trocknet. Um Hg vollkommen rein zu erhalten, muss man es monatelang mit verdünnter Salpetersäure stehen lassen. Die Reinheit des flüssigen Metalls erkennt man leicht an seiner vollständigen Flüchtigkeit.

Das **Quecksilber** erstarrt bei -39.4° unter beträchtlicher Contraction zu einer Masse von regulären Octaedern, welche den Glanz und die Farbe des Silbers zeigen, mit dem Messer zerschnitten und gehämmert werden können und das spec. Gew. 14.39 haben. Das flüssige Metall lässt in sehr dünnen Schichten das Licht mit blauvioletter Farbe durch, ist bei 0° 13.595mal schwerer als Wasser vom Dichtigkeitsmaximum. Es verflüchtigt sich bei Zimmertemperatur nur äusserst wenig (Verwendung zu Quecksilberluftpumpen), dagegen schon bei mittleren Temperaturen in sehr merklicher Weise und siedet unter 760 mm bei 357.3° . Der Dampf hat das spec. Gew. 6.9, woraus sich ergibt, dass die Quecksilbermolecüle im Dampfzustande aus isolirten Atomen bestehen, ganz so wie es für das Cadmium und Zink und wahrscheinlich auch für andere Metalle der Fall ist.

Quecksilber ist in reinem Zustande an der Luft oder in Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur kaum veränderlich, geht aber in rothes Oxyd über, wenn man es auf eine dem Siedepunkt naheliegende Temperatur erhitzt; bei noch höherer Temperatur (ca. 500°) zerfällt das Oxyd wieder in Metall und Sauerstoff (S. 6 und 10). In Salzsäure und kalter Schwefelsäure löst sich Quecksilber nicht auf, dagegen leicht in heisser concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure. Die letztere gibt in der Kälte neutrales Quecksilberoxydulsalz, in der Wärme und im Ueberschuss zur Einwirkung gebracht, liefert sie salpetersaures Quecksilberoxyd. Mit den Halogenen und mit Schwefel verbindet sich Quecksilber schon bei gelindem Erwärmen. Aus seinen Salzen wird metallisches Quecksilber durch schweflige Säure, Zinnchlorür etc. in fein zerschnittener Form abgeschieden. Quecksilber und seine Verbindungen wirken als Gift auf den thierischen und pflanzlichen Organismus.

Ein grosser Theil des amerikanischen Quecksilbers dient zur Extraction des Goldes und Silbers aus ihren Erzen, wobei sich „Amalgame“ dieser Metalle bilden. Als **Amalgame** bezeichnet man die Verbindungen (ev. deren Gemische) des Quecksilbers mit anderen Metallen; man erhält dieselben theils durch directe Verbindung der Elemente, theils durch Einwirkung von Quecksilber auf eine Metallsalzlösung oder von Metall auf eine Quecksilbernitratlösung, theils bei der Elektrolyse eines Metallsalzes in Gegenwart von Quecksilber. Die an Quecksilber ärmeren Amalgame sind fest und krystallisirbar, die daran reichen meistens flüssig. Bei höherer Temperatur, oft freilich erst bedeutend oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers, geben die Amalgame dieses letztere ab. Silber- und Goldamalgam benutzt man zur Versilberung und Vergoldung auf trockenem Wege, Zinnamalgam zum Belegen der Spiegel. Natriumamalgam entsteht aus den Elementen unter Feuererscheinung; und ist, wenn 1procentig, flüssig; wenn 3procentig, fest und krystallisirt; man bedient sich seiner als Extractionsmittel von Silber und Gold, sowie in der organischen Chemie vielfach zu Reductionen, da es mit Wasser, Alkohol u. s. w. Wasserstoff entwickelt, der von reducirbaren Körpern leicht aufgenommen wird. Aehnlich verhält sich auch das Kaliumamalgam. Ammoniumamalgam entsteht u. a. durch Eintragen von Natriumamalgam in eine Chlorammoniumlösung und zersetzt sich bald unter auffallend starkem Anschwellen der Masse.

Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers.

Man kennt zwei Oxydationsstufen des Quecksilbers, das Oxydul Hg_2O oder Mercurioxyd sowie das Oxyd HgO oder Mercurioxyd, und diesen beiden Oxyden entsprechen die beiden grossen Reihen der Quecksilberoxydul- und der Quecksilberoxydverbindungen.

Quecksilberoxydul, Hg_2O , ist ein braunschwarzes, äusserst zersetzliches Pulver, welches aus Quecksilberoxydulsalzen durch Alkalien bei Lichtabschluss gefällt, ausgewaschen und getrocknet werden muss; durch das Licht oder die Wärme wird es in Monoxyd HgO und metallisches Quecksilber Hg gespalten. Mit Säuren geht es wieder in Quecksilberoxydulsalze über.

Quecksilberoxyd, HgO , bildet sich nur schwierig durch längeres Erhitzen des Quecksilbers an der Luft bis fast zum Siedepunkt; leichter beim Erwärmen des salpetersauren Quecksilberoxyds als ziegelrothes Krystallpulver vom specif. Gew. 11·14. Durch Fällen von Quecksilberoxydsalzen mit Natron- oder Kalilauge in der Kälte erhält man das Quecksilberoxyd als feines amorphes gelbes Pulver, welches weit reactionsfähiger ist als die rothe Modification. Beim Erhitzen färbt es sich vorübergehend dunkelroth und zerfällt etwa bei 500° in Quecksilber und Sauerstoff, welcher derart durch Priestley rein dargestellt wurde (S. 10).

Halogenverbindungen des Quecksilbers.

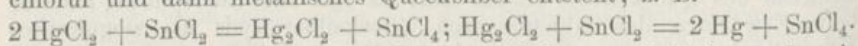
Quecksilberchlorür, **Mercurchlorid**, **Calomel**, Hg_2Cl_2 . Wird meistens durch inniges Mengen und Sublimiren von 4 Theilen Quecksilberchlorid und 3 Theilen Quecksilber als glänzende, krystallinische Masse erhalten. Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ mit Salzsäure oder Kochsalz, so fällt Quecksilberchlorür aus, da dasselbe in Wasser (wie auch in Alkohol und Aether) unlöslich ist. Es verwandelt sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen in Dampf, dessen Dichte wiederholt zu 8 bis 8·2 gefunden wurde, wonach im Gaszustand das Molecul Hg_2Cl_2 dissociirt ist. Am Lichte färbt es sich dunkel, indem Quecksilber ausgeschieden wird. Beim Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak, auch durch Alkalien wird das Quecksilberchlorür geschwärzt (daher der Name „Calomel“, von *καλομελας*, schön schwarz), indem Mercurammoniumverbindungen entstehen. Quecksilberchlorür findet pharmaceutische und technische Verwendung.

Quecksilberbromür, Hg_2Br_2 . Weisses unlösliches Pulver, sublimirt in glänzenden Nadeln.

Quecksilberjodür, Hg_2J_2 . Durch Zusammenreiben der Bestandtheile unter Zusatz von etwas Weingeist, als gelbes Pulver, das sich beim Aufbewahren oder am Lichte rasch grün bis schwarz färbt.

Quecksilberchlorid, **Mercurichlorid**, **Sublimat**, HgCl_2 . Wird in grösserem Maassstabe gewöhnlich durch Sublimation von Mercurisulfat mit Chlornatrium dargestellt, welche Operation wegen der äusserst giftigen Eigenschaften des Sublimats mit grösster Vorsicht unter einem guten Abzuge auszuführen ist. Man erhält das Quecksilberchlorid auch durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser oder von Quecksilberoxyd in Salzsäure und Eindampfen der Lösung. Es bildet farblose Krystalle des rhombischen Systems; im Handel findet es sich gewöhnlich in durchscheinenden Krystallkrusten. Bei gewöhnlicher Temperatur braucht es zu seiner Lösung 12—14, bei 100° nur 2 Theile Wasser; in Alkohol und Aether ist es noch leichter löslich und kann der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Das Quecksilberchlorid schmilzt bei etwa 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 307° siedet; die Dampfdichte wurde wiederholt zu 9·6—9·55 bestimmt, während die Molecularformel $\text{HgCl}_2 = 9·36$ verlangt. Durch viele Metalle und andere reducirende Substanzen wird das Quecksilberchlorid auf

nassem wie auf trockenem Wege reducirt, wobei zunächst Quecksilberchlorür und dann metallisches Quecksilber entsteht; z. B.



Das Quecksilberchlorid wird zu verschiedenen technischen und antiseptischen Zwecken benutzt und dient auch als Arzneimittel, das jedoch wegen seiner toxischen Eigenschaften nur mit Vorsicht zu verwenden ist; als Gegengift gibt man Eiweiss oder Lösungen von Schwefelleber.

Mit vielen anderen Metallchloriden gibt HgCl_2 gut krystallisirende Doppelchloride, z. B. $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{NaCl}$. Digerirt man trockenes Quecksilberchlorid oder seine Lösung mit Quecksilberoxyd, oder fällt man die Lösung mit unzureichenden Mengen Aetzalkali oder Alkalicarbonat, so erhält man eine Reihe von Oxychloriden, z. B. $2 \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$.

Quecksilberbromid, HgBr_2 . Isomorph mit dem Chlorid. Schmp. 325° .
 Quecksilberjodid, HgJ_2 . Wird am besten durch Mischen der Lösungen von 100 Theilen HgCl_2 und 122 Theilen JK erhalten, als anfangs gelber, jedoch sehr rasch scharlachroth werdender, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Aus Alkohol krystallisirt es in rothen, quadratischen Octaedern, die bei ca. 150° plötzlich gelb werden, bei 255° schmelzen und schon unterhalb des bei etwa 360° liegenden Siedepunkts in goldgelben, rhombischen Krystallen sublimiren. Diese gelben Krystalle wandeln sich, oft schon sehr rasch, wieder in die rothe Modification um. Mit Jodiden, z. B. KJ, gibt Quecksilberjodid lösliche Doppelsalze.

Quecksilbercyanid, Mercuricyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Am bequemsten durch Auflösen von Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure darstellbar; die Lösung wird zur Krystallisation eingedampft. In etwa 8 Theilen kalten Wassers löslich, krystallisirt das Salz aus einer concentrirten heissen Lösung in farblosen quadratischen Prismen. Einziges in Wasser lösliches Cyanid eines Schwermetalls; seine Lösung wird nur durch concentrirte, nicht aber durch verdünnte Salzsäure zersetzt, auch andere Säuren wirken bei grösserer Verdünnung kaum ein. Beim Glühen zerfällt es in Quecksilber und Cyan (Dicyangas und festes Paracyan).

Salze des Quecksilbers mit Oxysäuren.

Mercuronitrat, salpetersaures Quecksilberoxydul, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt in farblosen monoclinen Tafeln aus, wenn man überschüssiges Quecksilber mit nicht zu concentrirter Salpetersäure in der Kälte stehen lässt; aus der schwach salpetersauren Lösung kann es unter vorsichtigem Erwärmen unkrystallisirt werden; durch viel Wasser wird es in ein gelöst bleibendes saures und in ein sich gelb und pulverförmig ausscheidendes basisches Salz $\text{Hg}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ zerlegt. Die salpetersaure Lösung des Salzes geht an der Luft allmählich unter Oxydation in Mercurinitrat über, was man durch Zusatz von reducirend wirkendem Quecksilber verhindern kann.

Mercurinitrat, salpetersaures Quecksilberoxyd, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, wird durch Kochen von Quecksilber mit Salpetersäure und Einengen der oxydulfreien Lösung über Schwefelsäure in zerfliesslichen Krystallen $2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Mit Wasser geht es leicht in eine Reihe basischer Salze und zuletzt in Quecksilberoxyd über.

Mercurosulfat, Hg_2SO_4 , entsteht beim Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit überschüssigem Quecksilber oder beim Zusatz von Schwefelsäure zu einer Mercuronitratlösung als ein in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Mercurisulfat, HgSO_4 , aus Quecksilber oder Quecksilberoxyd beim Erwärmen mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in silberglänzenden Blättchen oder als weisse undurchsichtige Masse, die beim Kochen mit Wasser zerlegt wird. Das hierbei entstehende basische Salz $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ ist ein citrongelbes, in Wasser kaum lösliches Pulver.

Schwefelquecksilber.

Quecksilbersulfid, HgS . Mit Sicherheit kennt man nur diejenige Schwefelungsstufe des Quecksilbers, welche in der Form des meist dunkelrothen, rhomboëdrischen **Zinnober** als das hauptsächlichste mineralische Vorkommen des Metalls erscheint. Künstlich bekommt man sowohl dieses krystallisirte rothe, wie ein amorphes schwarzes Sulfid. Braunrother Zinnober wird durch Erhitzen von aequivalenten Mengen Quecksilber und Schwefel bis zur Sublimation des zuerst entstandenen schwarzen Pulvers erhalten, und geht beim Zerreiben in ein scharlachrothes Pulver über, das als Farbe dient. Das amorphe schwarze Sulfid bildet sich aus Mercurisalzen mit Schwefelwasserstoff oder einem Alkalisulfid; beim Einleiten von H_2S in eine Quecksilberchloridlösung entsteht zunächst ein weisser Niederschlag $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, der sich erst durch eine genügende Menge des Fällungsmittels in schwarzes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Sulfid umwandelt. Auch dieses schwarze Sulfid geht beim starken Erhitzen unter Luftabschluss in ein Sublimat von Zinnober über.

An der Luft gibt Quecksilbersulfid metallisches Quecksilber und SO_2 (s. o.). Durch concentrirte Salpetersäure wird das Sulfid nicht gelöst, sondern in eine weisse Verbindung, wahrscheinlich $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$, übergeführt; verdünnte Salpetersäure oder Salzsäure wirken gar nicht auf Quecksilbersulfid ein, während es sich in Königswasser leicht zu Chlorid auflöst; ferner wird das Sulfid leicht von Schwefelalkalien aufgenommen, jedoch nicht von deren Sulfhydraten. Digerirt man Quecksilbersulfid mit Schwefelnatrium, so setzt sich unter vorübergehender Lösung des Sulfids krystallisirter Zinnober (Vermillon) ab.

Stickstoffquecksilber.

Quecksilbernitrid oder Trimercuramin, N_2Hg_3 , soll sich durch Ueberleiten von Ammoniak über gelbes Quecksilberoxyd bei 150° bilden: $3\text{HgO} + 2\text{NH}_3 = \text{N}_2\text{Hg}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Trocken erscheint es als ein beim Erhitzen oder Zerreiben sehr heftig explodirendes, braunes Pulver. Wahrscheinlich verschieden von diesem Nitrid ist das Dimercurammoniumoxyd $\text{N}_2\text{Hg}_2\text{O}$, das beim gelinden Erwärmen von HgO mit verdünntem Ammoniak und Trocknen des wasserhaltigen gelben Pulvers in einem Ammoniakstrom bei 100° erhalten wird, und ein dunkelbraunes explosives Pulver ist.

Fast alle Quecksilberverbindungen geben mit Ammoniak in Wasser unlösliche Quecksilberamidverbindungen.

Mit Selen und Tellur, sowie Phosphor und Arsen bildet das Quecksilber bisher nur wenig untersuchte Verbindungen.

Die Nachweisung des Quecksilbers gelingt leicht, da alle seine Verbindungen, mit gepulverter Soda gemengt und mit etwas Wasser befeuchtet, beim Glühen in einem Glasröhrchen in dessen kälteren Theilen metallisches Quecksilber absetzen, das mit Joddampf in gelbes, später roth wendendes Quecksilberjodid übergeht. Von allen übrigen Metallen unterscheidet sich das Quecksilber ausserdem durch die Unlöslichkeit seines Sulfids in verdünnter wie in concentrirter reiner Salpetersäure. Von den Quecksilberoxydverbindungen trennt man die Quecksilberoxydulverbindungen mit Hilfe des unlöslichen Quecksilberchlorürs. Für die gewichtsanalytische Bestimmung führt man das Quecksilber gleichfalls in eine der drei genannten Formen über: in Metall, Sulfid oder Chlorür, seltener in Oxyd, die wegen ihrer Flüchtigkeit alle selbstverständlich vor der Wägung nicht geglüht, sondern nur bei etwa 100° getrocknet werden dürfen.

Zusammenstellung der Magnesiumgruppe.

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter gew. Druck
Beryllium . . .	9.05	1.64	über 900°	—
Magnesium . .	24.36	1.75	über 700°	weniger flüchtig als Zink
Zink	65.41	6.9	412°	ca. 950°
Cadmium . . .	112.0	8.6	230°	ca. 770°
Quecksilber . .	200.3	14.39	—39.4°	357.3°

Sämmtliche Glieder dieser Gruppe sind ausschliesslich basenbildende Elemente. Das Beryllium hat grosse Aehnlichkeit mit den Metallen der Aluminiumgruppe, besonders dem Aluminium selbst, und wird von Alkalilaugen noch leicht gelöst. Einen stärker basischen Charakter besitzt das Magnesium, an das sich die beiden Untergruppen (Zink-Cadmium-Quecksilber) und (Calcium-Strontium-Baryum) anreihen. Beryllium und Magnesium werden jedoch durch die Unlöslichkeit ihrer Oxyde und Oxydhydrate, durch die grosse Löslichkeit ihrer Sulfate und ähnliches von den eigentlichen alkalischen Erdmetallen bis zu einem gewissen Grade getrennt. Dagegen schliessen sich in den vorgenannten, wie in einigen anderen Punkten (z. B. Isomorphismus der Salze), Zink und Cadmium eng an das Magnesium an.

Als letztes Glied der Gruppe und zu der grossen Periode des natürlichen Systems gehörend, besitzt das Quecksilber einzelne Eigenthümlichkeiten für sich, zeigt aber in seinem Gesamtverhalten eine unverkennbare Aehnlichkeit mit Zink und Cadmium; diese drei Metalle sind relativ leicht flüchtig und bilden einen Dampf, dessen Moleküle aus isolirten Atomen, Hg, Cd oder Zn bestehen.

Die Verbindungen aller vorstehenden Elemente haben eine grössere Aehnlichkeit unter einander nur, solange sie dem Typus MR_2 angehören — die Elementaratome als zweiwerthige fungiren. Wo jedoch die Werthigkeit eine scheinbar geringere ist, wie im Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2 , tritt sofort die auffallendste Analogie dieser Verbindungen mit den entsprechenden der specifisch schwereren Metalle der Lithiumgruppe (Cu_2Cl_2 — $AgCl$ — $AuCl$) zu Tage.

Spectralanalyse.

Nachdem die Waage durch Lavoisier und seine Zeitgenossen zum wichtigsten Werkzeug für den Chemiker geworden war, erwies sich das Spectroscop etwa achtzig Jahre später in den Händen Bunsen's und Kirchhoffs (1859) als ein nicht minder werthvolles Instrument von fast unbegrenzter Empfindlichkeit. Mit seiner Hilfe wurde die Zahl der chemischen Elemente rasch vervollständigt, so dass mehrere Forscher, auf Grund der fast gleichzeitig mit Einheitlichkeit ermittelten Atomgewichte, das periodische System der Elemente aufstellen und zur allgemeinen Anerkennung bringen konnten. Während so die bisher fraglich gebliebene Einheit der Materie jedem Zweifel entrückt wurde, öffnete die Spectralanalyse zugleich einen neuen Wissenszweig, die astronomische Chemie, indem sie es in vorher nicht geahnter Weise möglich machte, die auf der Erde vorhandenen Elemente auch auf der Sonne und anderen Fixsternen mit vollster Sicherheit nachzuweisen und selbst die physikalische Beschaffenheit dieser Weltkörper, wie auch der bis dahin unverständlichen Nebelflecke zu ergründen.

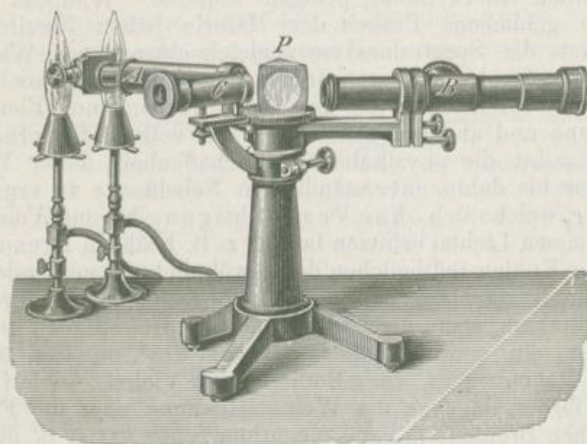
Körper, welche sich ohne Verflüchtigung bis auf Weissglut (Ausstrahlung weissen Lichts) erhitzen lassen, z. B. Kalk im Drummond'schen Kalklicht, die Kohlenstofftheilchen der gewöhnlichen leuchtenden Flamme, Platin im Knallgasegebläse, entsenden Lichtstrahlen jeder Brechbarkeit, und liefern deshalb, wenn ihr Licht durch ein dreiseitiges Flintglasprisma hindurchgeht, ein continuirliches „Spectrum“ mit den sämtlichen Farben des Regenbogens, vom Roth bis zum Violett. Viele flüchtige Substanzen färben dagegen die Weingeistflamme oder die Flamme des Bunsen'schen Brenners in ganz eigenthümlicher Art z. B. die Lithiumsalze roth, die Natriumsalze gelb, die Kaliumsalze violett, die Kalksalze gelbroth, die Baryumsalze grün, wie dies schon seit vielen Decennien bekannt und auch als Hilfsmittel für den Nachweis solcher Körper in Vorschlag gebracht worden war. Lässt man nun das Licht solcher gefärbter Flammen durch ein Prisma hindurchgehen, so erhält man Spectren, welche nur als Bruchstücke des continuirlichen erscheinen, in Form einzelner gefärbter „Spectrallinien“ oder Bänder. So besteht das Spectrum des Lithiums fast nur aus einer scharf hervortretenden rothen Linie neben einer schwächeren gelben, dasjenige des Natriums fast nur aus einer helleuchtenden gelben, bei starker Vergrösserung getheilt erscheinenden Linie u. s. f. Da jede dieser Linien einem Lichte von ganz bestimmter Brechbarkeit entspricht, nimmt sie stets im Spectrum genau dieselbe relative Stellung ein und hierauf beruht die Möglichkeit, das betreffende Element, wenn es in noch so kleiner Menge vorhanden ist, vermittelst des Spectroscops mit vollster Sicherheit nachzuweisen.

Das Spectroscop, wie man es im Laboratorium zu chemischen Untersuchungen gewöhnlich benutzt (Fig. 124) besteht hauptsächlich aus einem dreiseitigen Flintglasprisma P, welches auf der horizontalen Platte eines massiven Eisentisches befestigt ist. Die Röhre A nimmt durch eine

enge verticale Spaltöffnung das Licht der gefärbten Flamme auf und enthält eine Linse, die den eintretenden Lichtstrahlen parallele Richtung gibt. Nachdem die Strahlen hierauf durch das Prisma P gebrochen worden sind, treten sie in das Beobachtungsrohr B, das eine geeignete Combination von Linse und vergrößernder Loupe enthält: durch letztere, welche sich zur Einstellung des Bildes für jedes Auge mehr oder weniger weit ausziehen lässt, kann man das Spectrum betrachten. Dasselbe ist nichts anderes, als eine Reihe nebeneinander liegender Bilder der erleuchteten verticalen Spaltöffnung.

Um im Spectral-Apparat zwei Spectren über einander betrachten und deren Linien mit einander vergleichen zu können, lässt man nur

Fig. 124.



die eine Hälfte der verticalen Spaltöffnung unbedeckt und stellt die eine Flamme in der Richtung des Rohrs A gerade vor diese Oeffnung, die andere Hälfte des Spalts bedeckt man durch ein kleines spiegelndes Vergleichsprisma, mit Hilfe dessen man diese Spalthälfte durch eine zweite, seitlich vor dem Rohr A stehende Vergleichungsflamme erleuchten kann. Durch die Loupe des Rohrs B sieht man dann zwei Spectren übereinander; sind diese identisch, so liegen die Linien des einen genau in der Verlängerung der Linien des anderen.

Da viele Dämpfe ähnlich gefärbte Linien geben, muss man, um Verwechslungen auszuschliessen, die Lage der einzelnen Linien bestimmen können. Hierzu bedient man sich der Photographie einer gewöhnlichen Millimeterscala (mit etwa 250 mm), auf welcher die Striche durchsichtig erscheinen und der Grund dunkel ist; das photographische Negativ wird in ein drittes am Spectralapparat angebrachtes Rohr C vorne eingesetzt und vermittelst einer besonderen leuchtenden Flamme wird diese Scala erhellt. Durch eine im Rohr C befindliche Linse wird nun das Scalenbild auf die eine Seite des Flintglasprismas P geworfen und tritt bei richtiger Einstellung des Scalenrohrs von hier in das Fern-

rohr B, durch welches man so die Scala zugleich und parallel mit den Spectren erblickt. Diese Scala wird gewöhnlich so eingestellt, dass die gelbe Natriumlinie „D“ beim Theilstrich 50, die rothe Kaliumlinie „2“ beim Theilstrich 17 liegt; die Lage sämmtlicher anderer Linien ist dann gleichfalls fixirt. Zur Vergleichung verschiedener Apparate nimmt man ferner statt der Vergleichungsflamme die dunkeln Linien des Sonnenspectrums zu Hilfe und ganz genaue Angaben macht man, indem man die Wellenlänge der Linien in Milliontel Millimetern angibt.

Will man recht breite, auseinandergezogene Spectren erhalten, so lässt man das Licht nicht nur durch ein, sondern durch mehrere Prismen hindurchgehen.

Statt der geknickten Spectralapparate bedient man sich oft, namentlich bei Beobachtung entfernterer Leuchtobjecte, der Spectroscope mit gerader Durchsicht (*à vision directe*), die mit Hilfe eines Systems von Crown- und Flintglasprismen so construirt sind, dass durch sie die Spectra ohne schliessliche Ablenkung in der Richtung des leuchtenden Gegenstandes gesehen werden (Fig. 125).



Man kann die Spectren nicht nur direct durch das Beobachtungsrohr betrachten, sondern auch vermittelst sehr einfacher Hilfsvorrichtungen auf einen weissen Schirm projiciren zur Besichtigung für ein grösseres Auditorium; ferner lassen sich dieselben auf einer photographischen Platte aufnehmen, worauf die genaueste Methode ihrer Aufzeichnung beruht.

Die Spectren der Alkali- und Erdalkalimetalle vermag man schon dann leicht zu beobachten, wenn man ihre Salze, besonders die Chloride, an das gebogene Ende eines Platindrahts anschmilzt und eine solche Perle in die nichtleuchtende Gas- oder Weingeistlampe einführt. In der Regel wird durch den glühenden Kohlenstoff der Flamme das Salz zu Metall reducirt, und man sieht das Spectrum des letzteren; schwerer zersetzliche Salze geben mitunter Spectren, welche sich von denen der freien Metalle unterscheiden. — Die Spectren der meisten Metalle kann man aber in Folge der Schwerflüchtigkeit derselben in der gewöhnlichen Flamme nicht beobachten; lässt man jedoch mit Hilfe eines starken Inductionsapparats den elektrischen Funken zwischen Stücken dieser Metalle, oder zwischen Kohlenelektroden, die mit den betreffenden Metallsalzen imprägnirt sind, überspringen, so verflüchtigen sich auch solche Metalle (z. B. Eisen, Gold, Platin) und man erhält mit dem Spectroscop die für sie charakteristischen Linien. Mitunter sind dieselben äusserst zahlreich.

Während die Metalle und der Wasserstoff Spectren geben, die aus scharf begrenzten Linien gebildet und von Temperaturänderungen fast nicht berührt werden, erhält man für die Metalloide, wie Stickstoff und Sauerstoff, schon bei relativ niedrigen Hitzegraden Spectra, die aus

breiten Streifen oder Bändern bestehen; bei höherer Temperatur verwandeln sich dieselben indessen gleichfalls in Linienspectren. Diese Spectren gasförmiger Substanzen lassen sich unschwer mit Hilfe der Geissler'schen Röhren beobachten, in denen sich sehr verdünnte Gase befinden, welche durch den Inductionsstrom leuchtend werden.

Sehr bald nach Ausarbeitung der spectralanalytischen Methode entdeckte Bunsen das Cäsium und Rubidium, und an diese schlossen sich durch die Bemühungen mehrerer Forscher noch das Thallium, Indium, Gallium, Scandium, Germanium, sowie verschiedene andere, vorläufig nur unvollständig charakterisirte Elemente an.

Für den qualitativen Nachweis dieser Elemente wie auch der schon früher bekannten Alkalien und Erdalkalien wird das Spectroscop im Laboratorium stets benutzt. Nach Bunsen und Kirchhoff lässt sich durch die Spectralreaction von Natrium noch ein Dreimilliontel eines Milligramms seiner Salze, vom Lithium noch ein Hunderttausendstel Milligramm seines Carbonats mit Sicherheit nachweisen; weniger empfindlich ist die Reaction für das Kalium, doch vermag man auch von dessen Salzen (beispielsweise dem Chlorat, indem man dasselbe mit Milchzucker verpufft) noch ein Tausendstel Milligramm zu erkennen. Von besonderer Wichtigkeit ist ferner, dass die Gegenwart irgend eines weiteren Salzes im einzelnen Falle die Erscheinung nicht verhindert und deren Empfindlichkeit nicht beeinträchtigt, indem man dann die einzelnen Linien, wie etwa diejenige des Natriums und Lithiums, im Spectrum sehr schön neben einander wahrnimmt.

Wie aus der beigefügten **Spectraltafel** ersichtlich ist, zeigen Natrium- und Lithiumdampf die schon oben erwähnten gelben, resp. rothen Linien, das Spectrum des Kaliums besteht namentlich aus einer rothen, sowie einer violetten Linie, und violette, resp. blaue Linien sind auch für Rubidium und Caesium besonders charakteristisch und haben deren Entdeckung ermöglicht. Etwas verwickelter sind die Spectren des Calciums, Strontiums und Baryums.

Innerhalb der verschiedenen Gruppen von Elementen nimmt man Beziehungen zwischen dem steigenden Atomgewichte und der Lage der Spectrallinien sehr deutlich wahr, z. B. für die Linien des Kaliums, Rubidiums und Caesiums; des Calciums, Strontiums und Baryums; des Galliums, Indiums und Thalliums; für diese Gruppen ähnlicher Elemente rücken besonders hervortretende Spectrallinien von der rechten, violetten Seite des Spectrums mehr nach der linken, rothen hinüber. Man sieht hieraus, dass auch die Spectren, wie alle übrigen Eigenschaften, als eine periodische Function des Atomgewichts der Elemente aufgefasst werden können. In Folge dessen kann man aus den vorgenannten und anderen Combinationen zutreffende Schlüsse auf die Lage der Spectren weiterer Elemente ziehen.

Alle diese leuchtenden farbigen Spectren, welche von glühenden Gasen ausgesandt werden, bezeichnet man als **Emissionsspectren**; dieselben sind, wie gezeigt wurde, entweder continuirlich oder discontinuirlich. Dunkle Zwischenräume, wie sie sich in einem discontinuirlichen Spectrum befinden, lassen sich nun auch in einem continuirlichen Spectrum künstlich hervorbringen, wenn man dessen Strahlen durch

einen durchsichtigen, gefärbten oder auch farblosen Körper hindurchgehen lässt, der einzelne Farben des Spectrums absorhirt, so dass dieselben ausgelöscht werden und an ihre Stelle dunkle Linien oder Bänder treten.

Bringt man in den Weg eines continuirlichen Spectrums oder des Lichts, wie dasselbe von weissglühenden Körpern geliefert wird, ein Gefäss mit violettem Joddampf oder rothem Stickstoffperoxyd u. s. w., dann zeigt das Spectrum nach dem Durchgang durch diese Gase eine grosse Anzahl von dunkeln Linien; oft um so mehr, je höher die Temperatur der Gase ist. Solche Absorptionsstreifen oder Absorptionsspectren werden auch von anscheinend farblosen durchsichtigen Körper geliefert, wie von Lösungen der Erbium- und Didymsalze, oder von hinlänglich dicken Schichten des Meerwassers und der atmosphärischen Luft. Ganz eigenthümliche Absorptionsstreifen erhält man durch glühende Dämpfe oder Gase, indem dieselben genau das nämliche Licht absorbiren, welches sie aussenden; es erklärt sich dies aus dem von Kirchhoff entwickelten optischen Satze, wonach das Verhältniss zwischen dem Emissions- und dem Absorptionsvermögen für alle Körper (jede Art von Strahlen) bei derselben Temperatur das gleiche ist. Lässt man ein stark leuchtendes weisses Licht, das ein continuirliches Spectrum geben würde, durch eine gelbe Natriumflamme hindurchgehen, so bemerkt man bei der Besichtigung des Spectrums genau an der Stelle, welche der gelben Natriumlinie zukommt, nicht diese, sondern statt dessen eine dunkle Linie. Man sieht dergestalt nicht mehr das Emissions-, sondern das Absorptionsspectrum des Natriumdampfs. Solche „umgekehrte Spectra“ lassen sich auch mit den übrigen Metallen dadurch erzielen, dass man vor eine weissglühende Lichtquelle die Dämpfe dieser Metalle bringt und das durch die letzteren hindurchgegangene Licht spectroscopisch untersucht. Gerade so wie man die Emissionsspectren eines Dampfgemisches nebeneinander beobachten kann, sieht man auch die Absorptionsspectren vieler Metaldämpfe gegebenen Falls gleichzeitig nebeneinander.

Schon seit geraumer Zeit wusste man (Wollaston), dass das Sonnenspectrum nicht continuirlich ist, wie ein solches irgend welcher fester oder flüssiger weissglühender Körper, dass dasselbe vielmehr durch eine grosse Zahl feiner, schwarzer Linien unterbrochen wird, die man die Fraunhofer'schen nannte, ohne sich von der Ursache ihrer Entstehung Rechenschaft geben zu können. Kirchhoff wies im Einklang mit dem Vorstehenden 1859 nach, dass diese schwarzen Linien nichts anderes sind, als die Absorptionsspectren der Metaldämpfe, welche sich in einer gasförmigen äusseren, glühenden Hülle der Sonne vorfinden, während deren Kern durch eine feste oder flüssige, sehr stark weissglühende Masse gebildet wird; mit den Spectrallinien der auf der Erde befindlichen Elemente stimmen diese Fraunhofer'schen Linien auf das allerschärfste überein. Es gibt sonach in der Sonne dieselben chemischen Elemente, wie auf der Erde; für das Eisen allein, dessen Spectrallinien sehr zahlreich sind, ist dies durch die Coincidenz von etwa 450 Fraunhofer'schen Linien mit den im elektrischen Flammbogen künstlich erzeugten Eisenlinien erwiesen. Von anderen wichtigeren Elementen hat man in dieser Weise in der Sonne u. a. festgestellt: Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Aluminium, Kobalt, Nickel,

Chrom, Mangan, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei und besonders auch Wasserstoff (vgl. die Tabelle der chemischen Grundstoffe auf S. 9). Hierzu sei bemerkt, dass man in den Meteoriten die folgenden einfachen Stoffe aufgefunden hat: O, H, S, P, C, Si, Na, K, Li, Mg, Ca, Al, Mn, Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Sn, Ti.

Weitergehende Aufschlüsse über die Bewegungsart der Atome und über deren Wesen sind mit der Zeit von der Spectralanalyse zu erwarten. Eine Formel $\lambda^{-1} = A - Bm^{-2} - Cm^{-2}$ zur Berechnung des reciproken Werths der Wellenlänge λ (der Schwingungszahl) für die Spectrallinien der verschiedenen Elemente wurde von Kaiser und Runge vorgeschlagen; eine mit der obigen Formel zusammenhängende ähnliche Formel gestattete die Wellenlängen des Wasserstoffspectrums auf's Genaueste zu berechnen.

Man hat mit Hilfe der Spectralanalyse nicht nur die chemische, sondern auch die physikalische Beschaffenheit der Sonne in weitgehender Weise erforschen können und dasselbe ist auch für andere Fixsterne der Fall gewesen. Dabei hat man immer wieder die auf der Erde vorhandenen Elemente, jedoch nicht stets die gleichen Gruppen derselben, wieder gefunden.

Aber auch für die Auffindung und Erforschung noch unbekannter Gase gewinnt neuesterdings die Spectralanalyse eine weitgehende Bedeutung. Beim Studium des durch seine grosse Indifferenz in chemischer Hinsicht merkwürdigen Argon's (S. 52) ist man bisher im Wesentlichen auf dessen Spectrum angewiesen und auch das noch in mehrfacher Beziehung räthselhafte Helium (S. 53) hätte ohne die Hilfe der Spectralanalyse weder entdeckt noch untersucht werden können.

Auch aus anderen Mineralien scheinen sich Gase mit weiteren Spectrallinien isoliren zu lassen, die vorher nur auf der Sonne und den Sternen durch das Spectroskop gesehen worden sind, so dass es sich möglicherweise hier um eine ganz neue Gruppe von Gasen handelt, deren Natur noch zu ermitteln bleibt. Vielleicht sind dieselben dazu bestimmt, die bisherigen Lücken in Gruppe 8 des periodischen Systems, z. B. neben Chlor, auszufüllen; vielleicht stellen sich dieselben neben den Wasserstoff. Man darf den Endergebnissen der augenblicklich in dieser Richtung unternommenen Arbeiten mit Spannung entgegensehen.

Die Nebelflecken, deren Natur gleichfalls räthselhaft war, geben im Spectroskop keine Absorptionsspectren, sondern nur helle Linien und bestehen hiernach aus glühenden, noch nicht verdichteten Dampfmassen.

Selbst die Bewegungen der Fixsterne im Raume gestattet die Spectralanalyse zu messen, indem die Spectrallinien dieser Weltkörper sich von ihrer sonst festen Lage im Spectrum in ein oder dem anderen Sinne verschieben, je nachdem die Sterne sich von uns mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit entfernen, oder umgekehrt sich uns nähern. Auch die Bewegungen in der Sonnenphotosphäre, die Wirbelstürme und Eruptionen derselben, vermag man in gleicher Weise auf's Genaueste zu verfolgen. Die Bedeutung der Spectralanalyse reicht sonach über das engere Gebiet der Chemie weit hinaus.

Gruppe Ib. Natriumgruppe.

30. Lithium.

Li = 7.03.

Im Jahre 1817 entdeckte Arfvedson gelegentlich der quantitativen Analyse des Petalits eine neue alkalische Base, welche ein geringeres Moleculargewicht besass, wie die schon bekannten Alkalien, das Natrium und Kalium. Da man das neue Alkali zunächst nur in Silicaten, neben dem genannten (mit ca. 1.5 Proc. Lithium) noch im Spodumen (mit 1.7—2.7 Proc.) und Lepidolith (bis 2.7 Proc.) auffand, wurde es Lithium (von λίθος, Stein) genannt. In den Mineralien tritt das Lithium als Begleiter des Natriums und Kaliums auf, und ist daher auch in den meisten chlornatriumhaltigen Mineralwässern (auch im Meerwasser) enthalten.

Später stellte sich indessen heraus, dass das Vorkommen des Lithiums sich nicht auf das Mineralreich beschränkt; genau so wie die anderen Alkalien gelangt es bei der Verwitterung der Felsarten in den Ackerboden, und von dort in die Pflanzen sowie in den thierischen Organismus. Obwohl es, einige Silicate und Phosphate ausgenommen, der Quantität nach sehr hinter Natrium und Kalium zurücksteht, gestatten doch die prächtige rothe Flammenfärbung und die grosse Empfindlichkeit der Spectralreaction (welche eine rothe glänzende Linie und eine schwächere gelbe zeigt, vgl. d. Spectraltafel) das Lithium selbst im Blut und in der Milch nach entsprechender Ernährung nachzuweisen.

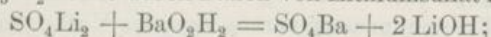
Um das Lithium oder seine Derivate zu gewinnen, verschafft man sich zunächst durch geeignete Methoden aus den Silicaten oder Phosphaten ein Gemenge von Chlolithium mit Chlornatrium oder Chlorkalium und extrahirt dasselbe mit Aetheralkohol, der fast ausschliesslich das Chlolithium aufnimmt. Aus letzterem wird, nachdem man es (zweckmässig unter Zusatz von KCl) geschmolzen, das Metall durch Electrolyse bei Luftabschluss isolirt. Aus dem Gemenge der Chloride lässt sich auch das schwer lösliche Lithiumcarbonat ausfällen, doch gelingt es nicht, aus demselben durch Glühen mit Kohle Lithium zu isoliren.

Das Lithium ist ein silberweisses Metall, auf glatten Flächen stark glänzend; es ist härter wie Natrium und sehr zähe. Von allen festen Körpern ist das Lithium der leichteste mit dem spec. Gew. 0.59. Es schmilzt bei 180° und verflüchtigt sich im Wasserstoffstrome erst bei heller Rothglut. Das Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne jedoch dabei zu schmelzen. Erst oberhalb 200° entzündet es sich an der Luft und verbrennt mit intensivem Glanze; auch in Chlor, Brom, Jod- oder Schwefeldampf verbrennt es mit hellstem Licht. Mit Wasserstoff gibt es ein festes Hydrid; den Stickstoff absorbirt es schon bei gewöhnlicher Temperatur (bei hoher Temperatur ist dasselbe noch der Fall für Bor, Silicium, Magnesium, Vanadin, Titan etc.). Lithium ist weniger elektropositiv als das Natrium.

In ihrem Gesamtverhalten stehen das Lithium und seine meist in Wasser löslichen Derivate dem Natrium sehr nahe, und bilden mit letzterem eine Gruppe, gegenüber der anderen Gruppe der unter sich überaus ähnlichen Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium. Andererseits weist das Lithium zu den alkalischen Erdmetallen, insbesondere dem Magnesium, nahe Beziehungen auf, die namentlich in der analytisch und präparativ verwerthbaren Schwerlöslichkeit des Lithiumcarbonats Li_2CO_3 und Lithiumphosphats Li_3PO_4 hervortreten.

Lithiumhydrid, LiH . Lithium verbrennt bei Rothglut in einer Wasserstoffatmosphäre zu einem weissen Pulver, dem Hydrid. Dasselbe ist nicht zerfliesslich und verändert sich an der Luft nur langsam. Mit Wasser gibt 1 gr des Hydrids 2780 cc. Wasserstoff. In Stickstoff erhitzt, liefert es das Nitrid.

Lithiumoxyd, Lithion, Li_2O , erhält man am leichtesten rein durch Glühen von Lithiumnitrat in einer Silberschaale; es bildet eine weisse, krystallinische Masse, und löst sich langsam in Wasser auf, indem Lithiumoxydhydrat, LiOH , entsteht. Dasselbe lässt sich auch gewinnen aus CO_3Li_2 sowie durch Fällen von Lithiumsulfat mit Barythydrat



es bildet eine weisse durchsichtige, dem Natronhydrat durchaus ähnliche, stark alkalische und in Wasser leicht lösliche Substanz.

Lithiumchlorid, Chlorlithium, LiCl . Zerfliessliches Salz, dessen Reindarstellung auf seiner Löslichkeit in Alkohol und Aetheralkohol beruht. Krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in Würfeln; beim Eindunsten im Exsiccator in quadratischen Säulen $\text{LiCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Lithiumnitrat, LiNO_3 , wird beim Verdunsten der Lösung bei 15° in grossen zerfliesslichen Rhomboëdern, isomorph mit Chilisalpeter, NaNO_3 , erhalten; unterhalb 10° dagegen in Nadeln $2\text{LiNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

In dem Verhalten seines schwerlöslichen Carbonats und Phosphats schliesst sich das Lithium noch den alkalischen Erdmetallen an.

Lithiumcarbonat, CO_3Li_2 , wird durch Eingiessen einer concentrirten Chlorlithiumlösung in eine solche von Ammoniumcarbonat in Ammoniak, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, als weisses lockeres Pulver erhalten. Das Lithiumcarbonat löst sich ungefähr im 100fachen Gewichte Wasser, seine Lösung reagirt stark alkalisch und lässt sich durch Kalkhydrat in Lithionhydrat überführen. Es schmilzt bei Rothglut, indem es CO_2 theilweise abgibt. Durch Einleiten von CO_2 in seine wässrige Suspension wird es von etwa 20 Theilen Wasser aufgenommen.

Lithiumphosphat, PO_4Li_3 , durch Ausfällen leicht löslicher Lithiumsalze mittelst Natrium- oder Ammoniumphosphat; ist in Wasser sehr schwer löslich, wodurch es sich von den Phosphaten der übrigen Alkalimetalle unterscheidet und an diejenigen der Erdalkalimetalle anschliesst. Seine Beschaffenheit variirt etwas, je nach den Umständen der Ausfällung. Von reinem Wasser braucht es etwa 2500, von ammoniakhaltigem sogar 4000 Theile zu seiner Lösung.

Stickstofflithium, NLi_3 . Aus Lithium in Stickstoffgas langsam aber vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur; rasch bei schwacher Dunkelrothglut; schwarze durch Wasser zersetzliche Masse.

Lithiumcarbid, C_2Li_2 . Aus Lithiumcarbonat und C im elektr. Ofen: $Li_2CO_3 + 4C = C_2Li_2 + 3CO$. Kryställchen mit Wasser Acetylen gebend.

Das Lithium wird selbst aus concentrirten Salzlösungen durch Weinsäure, Platinchlorid, Ueberchlorsäure, Thonerdesulfat nicht gefällt, wodurch es sich, ganz wie das Natrium, von Kalium, Cäsium und Rubidium unterscheidet. Die Trennung der Lithiumverbindungen von denen des Natriums geschieht mit Hilfe der Löslichkeit des Chlorlithiums in Aetherweingeist (s. o.). Die carminrothe Färbung, welche Lithiumverbindungen der nichtleuchtenden Flamme ertheilen, oder die Beobachtung des Spectrums, machen den Nachweis dieses Elements äusserst leicht. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man das Sulfat oder Carbonat bei Abwesenheit anderer Alkalien; sind solche zugegen, dann führt man das Lithium in Phosphat über, indem man mit Natronlauge alkalisch macht, zur Trockne verdampft und den mit Wasser aufgeweichten Rückstand mit etwas Ammoniaklösung auswäscht; durch Zusatz von Fluorammon erhält man das erst in 3500 Th. Wasser lösliche Lithiumfluorid, LiFl.

31. Natrium.

Na = 23.05.

Das Natrium gehört zu den am häufigsten vorkommenden Grundstoffen; da es jedoch eine sehr grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und den Halogenen besitzt, so trifft man es in der Natur stets verbunden mit anderen Elementen. In den Silicatgesteinen zeigt es sich sehr verbreitet; sein wichtigstes Auftreten jedoch ist dasjenige als Chlornatrium oder Kochsalz, NaCl. Dieses bildet als „Steinsalz“, stellenweise fast rein, gewöhnlich indessen gemengt mit Thon, Anhydrid, Gyps oder Mergel mächtige Lager und Stöcke in mehreren Gebirgsformationen; es findet sich aufgelöst in Quellen („Kochsalz“), manchen Landseen und im Meere („Seesalz“). Die Asche der in Salzwässern wachsenden Pflanzen ist meist sehr reich an Natronsalzen; in den Landpflanzen tritt das Natrium jedoch fast ganz gegen das Kalium zurück. Der Thierkörper enthält dagegen Natrium in allen seinen Theilen, so dass die Asche thierischer Flüssigkeiten bis zu 75 Proc. aus Chlornatrium besteht. Als weitere praktisch wichtige Vorkommnisse sind der Chilisalpeter, NO_3Na , sowie der Kryolith, AlF_6Na_3 , zu nennen. — Das Natriumcarbonat CO_3Na_2 , die Soda, findet sich namentlich in den Natronseen Aegyptens und war unter der Benennung Nitrum schon im Alterthum bekannt, wurde aber nicht von der Pottasche CO_3K_2 unterschieden; man betrachtete die beiden Substanzen nur als Varietäten, und stellte daher die auch aus der Asche von See- und Strandpflanzen gewonnene Soda mit der Pottasche aus Landpflanzen und dem Kaliumcarbonat aus geglühtem Weinstein einfach neben einander.

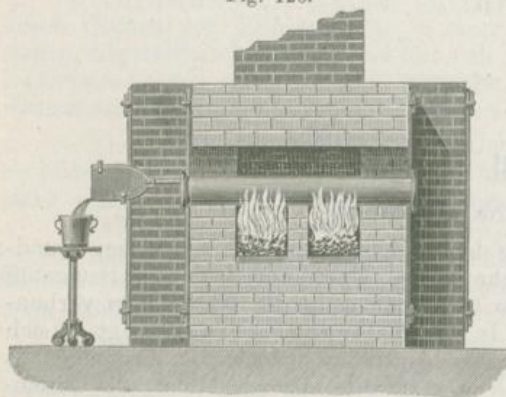
Die Erkenntniss des Natrons als eines eigenartigen Alkalis gewann man erst bei der Untersuchung des Kochsalzes. Die Wahrnehmung, dass durch die Vereinigung von Säure und Alkali salzartige Verbindungen entstehen, führte schon im 17. Jahrhundert zu der Ansicht, es

müsse im Kochsalz neben der daraus darstellbaren Salzsäure ein alkalischer Körper enthalten sein.

Den sicheren Nachweis dafür, dass diese Base des Kochsalzes von dem Alkali der Landpflanzen verschieden sei, erbrachte Duhamel 1736, welcher die Identität des Natrons aus Kochsalz mit dem ägyptischen „Natrium“ und der spanischen „Soda“ feststellte. Man nahm dann wahr (Marggraf 1758), dass die Base des Kochsalzes der nichtleuchtenden Flamme eine gelbe Farbe ertheile, während die Flammenfärbung der Pottasche bläulich war; dass die Verwandtschaft des Natrons zu Säuren geringer sei, als diejenige des gewöhnlichen Alkalis, und andere Unterschiede mehr.

Die Isolirung des metallischen Natriums gelang H. Davy 1807,

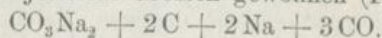
Fig. 126.



gleichzeitig mit derjenigen des Kaliums, durch Elektrolyse des Natronhydrats. Durch den galvanischen Strom wird geschmolzenes Natronhydrat zerlegt in metallisches Natrium, das am negativen Pol (Kathode) in Form silberglänzender Kugeln auftritt, während sich am positiven Pol (Anode) Sauerstoff und

Wasser ausscheiden:
 $2\text{NaOH} = 2\text{Na} + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$.
 Ebenso wird Chlornatrium in Chlor und Natrium gespalten: $2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$.

Gay-Lussac und Thénard zeigten 1808, dass man das Natronhydrat auch durch Eisen bei Weissglut zerlegen kann und Brunner stellte es zuerst durch sehr starkes Erhitzen eines Gemisches von Natriumcarbonat mit Kohle in eisernen Flaschen dar. Auf letztere Weise wird es noch jetzt im Grossen gewonnen (Fig. 126):

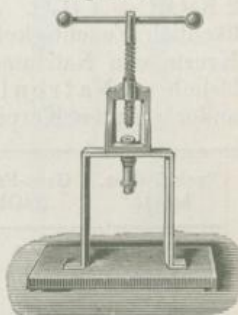


Für die Herstellung des Natriums werden 30 *kg* trockenes Natriumcarbonat, 13 *kg* Holzkohle und 5 *kg* Kreide sorgfältig gemischt und in einer meterlangen, cylindrischen Eisenretorte, welche vor dem directen Feuer durch Thonröhren geschützt ist, auf starke Weissglut erhitzt. Es entweicht zuerst Kohlenoxyd, dann Natriumdampf, welcher sich zunächst in einer mässig gekühlten Vorlage verdichtet, worauf das noch flüssige Natrium unter Steinöl aufgefangen wird. Mit Vortheil und bei etwas niedrigerer Temperatur lässt sich auch Aetznatron durch Kohle reduciren: $\text{NaOH} + \text{C} = \text{Na} + \text{H} + \text{CO}$. Man schmilzt das Metall unter Steinöl um, presst es durch leinene Beutel und giesst es in Barren. Die Ausbeute beträgt, wegen der nie vollständigen Mischung der Materialien etc. nur 40 Proc. der theoretischen.

Das Natrium ist ein silberweisses stark glänzendes Metall, das beim Umschmelzen in einer geschlossenen, mit Wasserstoff gefüllten Röhre zu spitzen Octaedern erstarrt. Das spec. Gew. ist 0.97 bei 0°, der Schmelz- und Erstarrungspunkt liegt bei 97.6° und der Siedepunkt bei etwa 742°.

Bei starker Kälte ist das Metall ziemlich hart, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen weich und sehr dehnbar. In dünnen Schichten ist der Dampf farblos, in dickeren schwach gefärbt. An völlig trockner Luft verändert sich das Natrium nicht und lässt sich daher in gut verschlossenen Flaschen auch ohne eine Steinöl- (besser Paraffinöl-)schicht aufbewahren; dagegen läuft es an feuchter Luft rasch an, zerfließt zunächst zu Natronhydratlösung und geht dann unter Aufnahme von Kohlendioxyd in das feste verwitternde Natriumcarbonat über. An der Luft in kleinen Stücken entzündet, verbrennt das Natrium mit hellem Glanz zu Natriumoxyd Na_2O . Das Wasser wird energisch zerlegt, indem das Metall geschmolzen auf dessen Oberfläche rotirt: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$; verhindert man das Rotiren des Natriums auf dem Wasser, z. B. durch zwischengeschobenes Fliesspapier, so tritt Entzündung und Verpuffung ein. Mit vollkommen trockenem Chlorgas verbindet sich das Natrium erst bei höherer Temperatur zu NaCl , und verhält sich ebenso sehr indifferent gegen Brom und Jod. Das Natrium reducirt zahlreiche Metalloxyde und Chloride, wovon man namentlich für die Gewinnung von metallischem Aluminium Gebrauch machte. Letzterem Umstande ist es auch zu verdanken, dass das Natrium neuerdings zu einem verhältnissmässig wohlfeilen Körper geworden ist. Da das Natrium sich bei vielen Reactionen mit einem Ueberzug bedeckt, welcher seine weitere Einwirkung verhindert, benutzt man es oft in Drahtform, indem man das weiche Metall mittelst einer Natriumpresse (Fig. 127) als Draht in ein untergestelltes passendes Gefäss hineinpresst. Fein zertheiltes Natrium erhält man auch, wenn man dasselbe unter Xylol schmilzt, durch starkes Schütteln in Tropfenform bringt und sodann erkalten lässt.

Fig. 127.



Natriumwasserstoff, Na_2H_2 . Leitet man Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck über geschmolzenes Natrium bei 300 bis 420°, oder erhitzt man das Metall in einer Wasserstoffatmosphäre, so nimmt dasselbe sein 237faches Volum vom Gase auf, indem die Formel Na_2H_2 237 Volume Wasserstoff auf 1 Metallvolum verlangt. Wasserstoffnatrium ist silberweiss, weich wie das Natrium selbst, schmilzt jedoch etwas leichter als dieses und wird kurz vor dem Schmelzen spröde und pulverisirbar. Spec. Gew. 0.959. Unter 760° mm beginnt es oberhalb 420° auch in einer Wasserstoffatmosphäre zu dissociiren.

Sauerstoffverbindungen des Natriums.

Natriummonoxyd, Na_2O . Durch Verbrennen von Natrium und Glühen des Products mit überschüssigem Natrium. Graue, schwer schmelzbare Masse, die sich mit Wasser sehr energisch verbindet.

Natriumhydroxyd, Natronhydrat, Aetznatron, NaOH . Lässt sich in sehr reinem Zustande erhalten, wenn man in einer Silberschaale Natrium mit Wasser zusammenbringt, die dickflüssige Masse bis

auf Rothglut erhitzt und noch geschmolzen in Stangen giesst. Im Laboratorium stellt man Aetznatron häufig dar, indem man mässig concentrirte Sodalösung mit Kalkhydrat behandelt ($\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CO}_3\text{Ca}$) und vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat abfiltrirt; die Lösung (Natronlauge) wird für manche Zwecke direct benutzt, für andere zur Trockene (bis zum spec. Gew. 1.9, so dass sie beim Erkalten, erstarrt) eingedampft. Das im Handel vorkommende Aetznatron (als sog. weisse kaustische Soda seit etwa 1860 Gegenstand grösserer Fabrication) wird grösstentheils direct beim Leblancverfahren (s. u. Soda), neuerdings auch durch Elektrolyse von Kochsalzlösung gewonnen.

Natriumoxydhydrat ist eine weisse, faserig krystallinische, spröde Masse, vom spec. Gew. 2.13, schmilzt bei Dunkelrothglut zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei Weissglut unter Zersetzung. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt unterhalb 0° das Hydrat $2\text{NaOH} + 7\text{H}_2\text{O}$. An der Luft ziehen grössere Stücke zuerst oberflächlich Feuchtigkeit an und bedecken sich dann mit einer trockenen Kruste von Natriumcarbonat. In Wasser ist das Natronhydrat äusserst löslich zu Natronlauge, deren Procentgehalt sich bei Abwesenheit anderer fester Körper direct aus dem specif. Gew. ermitteln lässt:

Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. NaOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. NaOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. NaOH
1.056	5	1.226	20	1.438	40
1.115	10	1.276	25	1.540	50
1.170	15	1.332	30	1.643	60

Das Natronhydrat findet vor allem Verwendung in der Seifenindustrie, indem es durch die Verseifung von Fetten die Natron- oder Kernseifen liefert; seine anderweitige Benutzung ist eine sehr vielseitige (Alizarin, Carbonsäuregewinnung, Holzstoffbereitung, Oxalsäure etc.).

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 . Wird erhalten, indem man Natrium in Aluminiumgefässen, in einem getrockneten Luftstrom nicht über 300° bis zum constanten Gewicht erhitzt. Weisse Masse, die sich leicht unter Sauerstoffentwicklung in Wasser löst; aus einer eiskalten Lösung scheidet sich dagegen im Exsiccator ein Hydrat $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ab. Das Natriumsuperoxyd gibt zwar beim Erhitzen für sich nur schwer Sauerstoff ab; greift indessen auch schwer oxydirbare Stoffe leicht an, und ist daher in der Glühhitze oft mit Vortheil verwendbar. Es verwandelt Chrom- und Manganoxyd sofort in Säuren und oxydirt, mit der Hälfte seines Gewichts an Soda gemengt, schwefelhaltige Mineralien beim Erhitzen auf höhere Temperatur in wenigen Minuten. Zu analytischen Zwecken wird es daher neuerdings empfohlen. Auch als Bleichmittel findet es Verwendung.

Natrylhydroxyd, NaHO_2 , entsteht beim Uebergiessen des Superoxyds mit Alkohol als weisses sandiges Pulver, das Sauerstoff schon bei ganz gelindem Erwärmen abgibt. (Berl. Ber. 27, 2297.)

Volumetrische oder Maassanalyse. — Alkalimetrie.

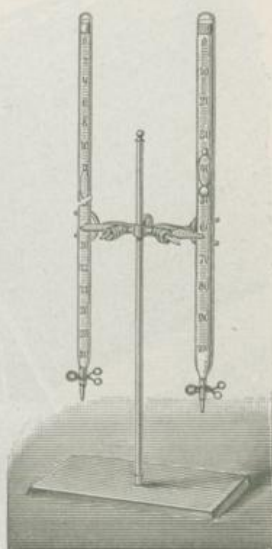
Freies oder auch an Kohlensäure gebundenes Alkali lässt sich quantitativ bestimmen, wenn man feststellt, wie viel Cubikcentimeter einer wässrigen Säurelösung von bekannter Stärke („Titer“, der für grössere Mengen einer jeden zu verwendenden Maassflüssigkeit von vornherein ermittelt wird) dazu erforderlich sind, das Alkali zu sättigen. Von der zu untersuchenden Substanz wägt man einige Gramme ab, löst sie in Wasser auf und fügt als „Indicator“ Lakmustinctur (oder einen der anderen geeigneten Farbstoffe) hinzu. Die saure Titerflüssigkeit lässt man dann zu der Lösung tropfenweise aus Büretten (Fig. 128) zulaufen, welche durch den Druck auf einen „Quetschhahn“ leicht unten zu öffnen sind. Jeder Tropfen der titrirten Säure erzeugt an der Einfallsstelle Rothfärbung der Lakmustinctur, welche beim Umschütteln verschwindet, solange das Alkali noch nicht vollständig durch die Säure gesättigt ist; sobald aber dieser Augenblick eintritt, erzeugt der geringste Ueberschuss der einflussenden Säure dauernde Rothfärbung des Lakmus. Liest man nunmehr an der graduirten Bürette die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure von bekanntem Wirkungswerthe ab, so kann man das Gewicht des in der abgewogenen Substanzprobe effectiv vorhanden gewesenen Alkalihydrats etc. mit grosser Genauigkeit berechnen. Auf dieselbe Weise lässt sich umgekehrt die Stärke aller wässrigen Säuren leicht und sicher ermitteln, indem man dieselben mit alkalischen Titerflüssigkeiten (oder „Normallösungen“) unter Zusatz von Lakmus etc. bis zu dem Augenblick titrirt, wo das anfänglich durch die Säure geröthete Lakmus blau wird.

Für alkalimetrische Zwecke stellt man die Normallösungen gewöhnlich in der Stärke her, dass 1 Cubikcentimeter derselben 1 Aequivalentgewicht der betreffenden trockenen Substanz in Milligrammen in Lösung hat. So enthält 1 cm^3 „Normalsalzsäure“ $ClH = 35.4 + 1$ oder 36.4 Milligramm trockenen Chlorwasserstoff; 1 cm^3 „Normalnatronlauge“ $NaOH$ enthält $= 23 + 16 + 1$ oder 40 Milligramm trockenen Natriumoxydhydrats gelöst: so dass also gleiche Volumina dieser beiden Lösungen sich gegenseitig sättigen: $ClH + NaOH = ClNa + H_2O$. Titrirt man nun z. B. die Lösung einer Natronlauge von unbekannter Stärke mit Normalsalzsäure, und verbraucht hierbei bis zum Augenblick der Sättigung (an der Rothfärbung kenntlich) gerade 10 Cubikcentimeter der sauren Normallösung, so ergibt sich aus dem Vorstehenden, dass in der Natronlauge $10 \times 40 = 400$ Milligramm, oder 0.4 Gramm $NaOH$ enthalten gewesen sind. — Die meisten Titrationen bedürfen zu ihrer Ausführung nur weniger Minuten.

Halogenverbindungen des Natriums.

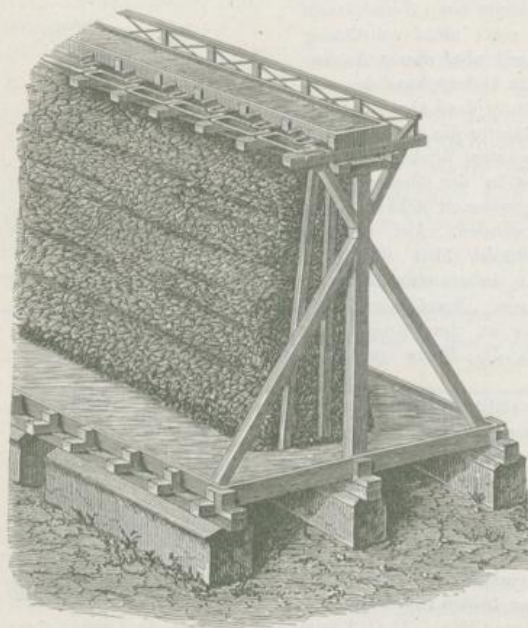
Chlornatrium, Steinsalz, Kochsalz, $NaCl$. Chlornatrium, dessen Vorkommen bereits oben (S. 333) besprochen wurde, findet sich als Steinsalz und als Salzsoole in reichlichster Menge in der obersten Schicht des Erdkörpers. Mächtige Steinsalzlager, die durch Verdunsten von Meerwasser entstanden sind, trifft man in den Tertiärgebilden der Karpathen und in Siebenbürgen; in Salzburg, Steiermark und Tirol; in den Provinzen Sachsen und Brandenburg; es gibt wenige Länder, welche solche Lagerungen ganz entbehren müssen. Reines Steinsalz (mit 90–100 Proc. $NaCl$) wird bergmännisch gewonnen; noch öfter führt

Fig. 128.



man Wasser in die Ausbohrungen des Salzlagers ein, pumpt die mit Kochsalz gesättigte Soole aus und dampft sie zur Krystallisation ein. Die natürlichen Salzquellen sind derartige, freilich oft nur schwache Soolen; man lässt dieselben, zur möglichsten Ersparung von Brennmaterial, durch langsames Herunterrieseln über die haushoch aufgeschichteten Reisigbündel der Gradirwerke, an freier Luft möglichst eindunsten (Gradirprocess, Fig. 129); nach wiederholtem Gradiren

Fig. 129.



ist die Salzsoole so concentrirt, dass man sie in mächtigen Pfannen aus Eisenblech zur Krystallisation versieden kann.

Das reichste Vorkommen von Chlornatrium ist dasjenige im Meerwasser, welches 3·5 Proc. (stiller Ocean) bis 3·63 Proc. (atlantischer Ocean) feste Salze enthält; die Salze des atlantischen Oceans bestehen durchschnittlich aus etwa 77 Proc. Chlornatrium, 8 Proc. Chlormagnesium, 5 Proc. Magnesiumsulfat, 4·5 Proc. Calciumsulfat, 4 Proc. Chlorkalium, 1·5 Proc. Bromnatrium und -magnesium; in sehr geringen Mengen, meistens nur spurenweise, sind auch Verbindungen vieler anderer Elemente gelöst (vgl. S. 271). In süd-

lichen Ländern, welche arm an Salzlagern sind, lässt man das Meerwasser in ein System von ausgegrabenen Becken mit undurchlässigem Thonboden einfließen und dort meistens lediglich durch die Sonnenwärme zur Krystallisation eindunsten; in den ersten Bassins scheiden sich Gyps und Thon ab, hierauf krystallisirt fast reines Chlornatrium (Seesalz) aus und die letzten Mutterlaugen enthalten neben Chlornatrium Magnesiumsulfat, aus welcher Mischung man durch starke Abkühlung Natriumsulfat gewinnt ($2 \text{NaCl} + \text{SO}_4\text{Mg} = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{MgCl}_2$). Der Salzgehalt einiger Landseen, deren Wasser verdunstet, ist sehr bedeutend; so beträgt z. B. derjenige des „todten Meers“ 22·3 Proc.

In vollkommen trockenem Chlorgas kann man Natrium schmelzen, ohne dass es seinen Glanz einbüsst und die Vereinigung zu NaCl tritt erst bei höherer Temperatur ein; in feuchtem Chlorgas dagegen entzündet sich Natrium von selbst. Zur Darstellung chemisch reinen Chlornatriums leitet man in eine kalt gesättigte und filtrirte Kochsalzlösung

Salzsäuregas, wobei sich das in concentrirter Salzsäure kaum lösliche Chlornatrium in kleinen glänzenden Krystallen ausscheidet: es wird mit concentrirter Salzsäure gewaschen, getrocknet und im Platintiegel geglüht. — Man kann auch reine Soda mit Salzsäure neutralisiren, eindampfen und glühen.

Das Chlornatrium kommt als Steinsalz gewöhnlich in grösseren Massen mit hexaedrischer Spaltbarkeit vor, bisweilen auch in schön ausgebildeten Würfeln. In eben solchen scheidet sich das Kochsalz beim Eindampfen seiner Lösung aus, indem sie bei langsamer Krystallisation an der Oberfläche der Lösung sich in treppenartigen, innen hohlen Pyramiden aneinander lagern (Fig. 130). Das spec. Gew. der Krystalle ist 2.16 bei 0°. Kochsalz schmilzt bei 850° und verdampft bei Weissglut ziemlich rasch. 100 Theile Wasser lösen bei 0° = 35.5 Theile Chlornatrium, bei 100° = 39.2 Theile, und bei 109.7°, wo die gesättigte Lösung siedet, = 40.3 Theile; so dass also die Löslichkeit des Chlornatriums in der Wärme kaum zunimmt. Kühlt man eine gesättigte Chlornatriumlösung durch eine Kältemischung ab, so scheiden sich monocline Krystalle $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ aus, bis die Temperatur auf -22° gesunken ist, worauf der ganze Rest der Lösung zu Krystallbüscheln $\text{NaCl} + 10\text{H}_2\text{O}$ erstarrt. Reines geglühtes Chlornatrium ist an der Luft vollkommen beständig; Feuchtigkeit zieht es nur in Gegenwart zerfliesslicher Magnesiumsalze an. In Alkohol oder Aether löst es sich nicht.

Figur 130.



Ein Mensch verbraucht jährlich etwa 10 Proc. seines Gewichts an Kochsalz. Wichtig ist dasselbe sodann namentlich für die Sodafabrication, und daneben für die Bereitung von Salzsäure. Ferner dient es der Viehzucht, der Gerberei, als Conservierungsmittel u. s. w.

Bromnatrium, NaBr . Gleicht dem Kochsalz vollständig; krystallisirt monoclin mit $2\text{H}_2\text{O}$, oberhalb 30° jedoch wasserfrei in Würfeln. Durch Glühen verändert es sich nicht. In Alkohol schwer löslich.

Jodnatrium, NaJ . Unterhalb 40° monoclin mit $2\text{H}_2\text{O}$, oberhalb wasserfreie Würfel. In Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Fluornatrium, NaF . Würfel, in etwa 25 Theilen Wasser löslich.

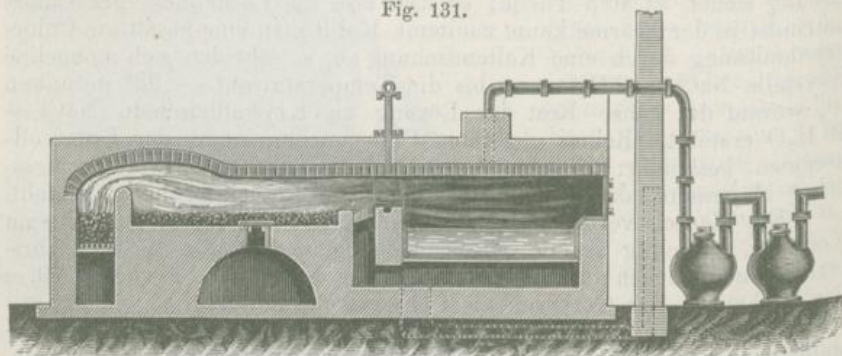
Salze des Natriums mit Oxysäuren.

Chilisalpeter, Natriumnitrat, NO_3Na . Ist neben dem Chlornatrium dasjenige Natronsalz, auf dessen natürliches Vorkommen man durchaus angewiesen ist. Es findet sich an der regenlosen Westküste Südamerikas, am reichlichsten zwischen dem 19 und 24° s. Br., in Peru und Bolivia. Von Chili aus wird er in den Handel gebracht (daher die Benennung). In einer Ausdehnung von 250 Kilometern bildet der Natronsalpeter dünne, mit Thon bedeckte Lager und wird durch Auslaugen und Krystallisirenlassen gereinigt. Seine durchsichtigen, würfelähnlichen Rhomboeder sind mit Kalkspath isomorph; specif. Gew. 2.26; Schmp. 316° . In Wasser ist er sehr leicht löslich. Man verwendet den Natronsalpeter zur Darstellung von Salpetersäure, Kalisalpeter und

von Natriumnitrit, NO_2Na , in welches er beim Glühen mit Eisen, Kohle etc. leicht übergeht. Letzteres Salz bildet farblose kleine Krystalle, die namentlich für die Herstellung organischer Azofarbstoffe verwendet werden und sich gleichfalls in Wasser sehr leicht lösen.

Soda, Natriumcarbonat, kohlensaures Natron, CO_3Na_2 . Natronhaltige Gesteine werden durch Wasser und Kohlensäure unter starkem Druck und in der Wärme zersetzt, indem Natriumcarbonat entsteht, das (oft zugleich mit Natriumchlorid und Natriumsulfat) in den alkalischen Mineralquellen (Ems, Karlsbad) auftritt. Mitunter sammeln solche Quellen sich in Becken ohne Abfluss an, und dann entstehen durch Verdunsten des Wassers die Natronseen (Aegypten und Centralafrika, Nordamerika und besonders Californien). Aus diesen Seen setzt sich schliesslich vier-drittel-kohlensaures Natron $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{CO}_3\text{NaH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ab, das schon vor langen Zeiten in Aegypten als „Trona“ in den Handel kam. — Auch die Asche mancher Seepflanzen, Tange und Algen, sowie von Salicorniaarten etc., die auf Salzboden wachsen, ent-

Fig. 131.



hält Soda in reichlicher Menge, und solche ist während geraumer Zeit aus Südfrankreich und namentlich aus Spanien in den Handel gekommen. — Kalkreicher Boden wird an der Meeresküste und in salzliefernden Districten leicht sodahaltig: $\text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{NaCl} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CaCl}_2$, und man findet daher an manchen Orten (Ungarn, Indien) sodareiche Salzauswitterungen von localer Bedeutung. Zur Zeit ist auf dem Weltmarkt die natürliche Soda ganz durch die künstliche verdrängt, und erst neuesterdings erscheinen einige grössere Vorkommnisse von Bedeutung für die Zukunft, namentlich der seit 1886 genauer untersuchte Owen's Lake in Californien, ein See, dessen durch den Owen's river zugeführter Sodagehalt auf ca. 50 Millionen *t* geschätzt wird.

Bei wachsendem Verbrauch der Soda zwang ein fühlbarer Mangel an diesem für die Industrie äusserst wichtigen Salze Frankreich gegen Ende des vorigen Jahrhunderts zur Ausarbeitung eines Verfahrens, dasselbe aus Chlornatrium billig und gut herzustellen; das Leblanc'sche Verfahren der Sodagewinnung (1794) genügte sofort sehr weitgehenden Anforderungen und lieferte lange Zeit so gut wie ausschliess-

lich die Handelssoda, sowie die technisch so wichtige Salzsäure; seit 1866 entstand ihm jedoch ein gefährlicher Concurrent im Ammoniak-sodaprocess mit Hilfe dessen jetzt in Deutschland etwa 80 Proc. der Soda producirt werden. Aber auch dieses Verfahren wird neuerdings durch die elektrolytischen Prozesse (s. u.) bedroht.

I. Das **Leblanc'sche Sodaverfahren** besteht in der Herstellung von Natriumsulfat (aus Kochsalz und Schwefelsäure), Ueberführung desselben in rohes Natriumcarbonat (durch Schmelzen mit Kohle und natürlichem Calciumcarbonat), Reinigung der Rohsoda und Aufarbeitung der Sodartückstände.

Zur Darstellung des Natriumsulfats in den Sulfatöfen (Fig. 131) über-gießt man grobkörniges Kochsalz (2 Mol.) in schwach erwärmten Pfannen mit Schwefelsäure (1 Mol.). Unter Chlorwasserstoffentwicke-lung hat man zuerst:

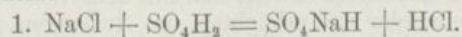
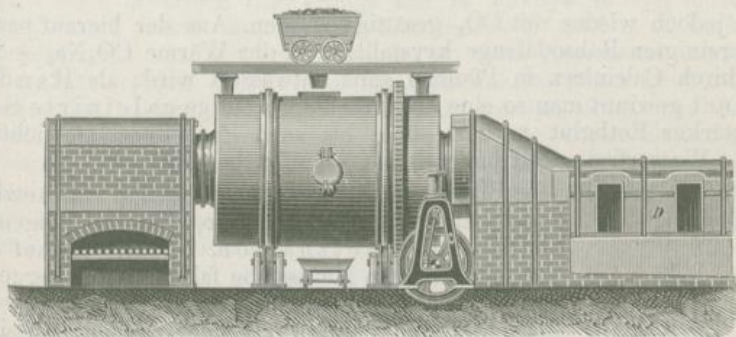
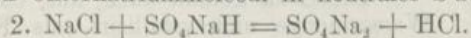


Fig. 132.



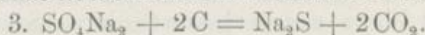
Das Natriumbisulfat geht dann, in Muffeln stärker gegläht, mit dem zweiten Chlornatriummolecül in neutrales Sulfat über:



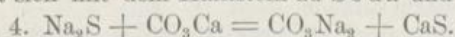
Der hierbei entweichende Chlorwasserstoff wird in einem System von säurefesten Thongefässen durch einen entgegenfliessenden Wasserstrom aufgenommen, so dass das entweichende Salzsäuregas zuerst mit fast schon gesättigter wässriger Lösung, dann mit reinem Wasser in Berührung kommt; schliesslich absorbiert man es in Coaksthürmen (Fig. 49 auf Seite 141), durch welche Wasser herunter rieselt, neuerdings aber auch in Thonthürmen, welche mit durchlöchernten Platten ausgesetzt sind und daher als „Plattenthürme“ bezeichnet werden (Salzsäure des Handels; Hauptverwendung: für Chlor und Chlorkalk).

Seltener wird das Chlornatrium durch directe Einwirkung von schwefliger Säure, Wasserdampf und Luft in eisernen Cylindern in Sulfat umgewandelt, indem man die Schwefelsäurefabrication umgeht; dieses Verfahren (Hargreaves) hat jedoch im Allgemeinen keine Verbreitung gefunden, da seine Anlage kostspielig ist und eine Einschränkung des Betriebs, je nach den äusseren Umständen, nicht ermöglicht.

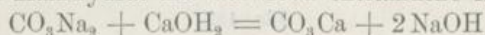
Die Umwandlung des Natriumsulfats in Rohsoda geschieht meistens in einem grossen, zur völligen Mischung der Materialien fortwährend rotirenden Cylinderofen, durch dessen mittleren feuerfest ausgemauerten Canal die Feuerungsgase beständig hindurchströmen (Fig. 132). In diesen Oefen, welche den früheren Handbetrieb ersetzt haben, schmilzt man das Sulfat mit magerer Kohle und zerstücktem Kalkstein; durch die Kohle findet zunächst Reduction des Sulfats zu Natriumsulfid statt:



Dieses setzt sich mit dem Kalkstein zu Soda und unlösl. CaS um:



Die Schmelze wird mit wenig Wasser ausgelaugt. Ein nothwendiger Ueberschuss von Aetzkalk (aus überschüssigem Kalkstein und durch reducirende Kohle entstanden) löscht sich mit dem Wasser, treibt dadurch die Schmelze auseinander und erleichtert das Auslaugen ganz wesentlich; das aus diesem Kalkhydrat mit der Soda entstandene Aetznatron:



muss jedoch wieder mit CO_2 gesättigt werden. Aus der hierauf passend vorgereinigten Rohsodalange krystallisirt in der Wärme $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$, das durch Calciniren in Pfannen ganz entwässert wird; als Handelsproduct gewinnt man so eine ungefähr 98procentige calcinirte Soda. Bei starker Rothglut verliert diese bis zu 1 Proc. ihres Gewichts an CO_2 . Wasserfreies Natriumcarbonat schmilzt bei 850° .

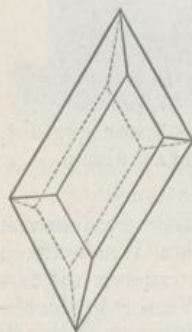
Sorgt man für die Bildung einer genügenden Menge von Aetzkalk, dann liefert die Sodaschmelze, wie aus Obigem erklärlich, sofort Aetznatron, NaOH , das auf diese Weise in grossem Maassstabe fabrikmässig hergestellt wird. Diese Fabricationsmethode ist bisher wenigstens noch nicht durch ein anderes sehr aussichtsreiches Verfahren, die Elektrolyse von wässrigen Chlornatriumlösungen, verdrängt worden (s. u.).

Die Soda kommt auch, aus einer genügenden Wassermenge umkrystallisirt, als Krystallsoda, $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, in den Handel. Diese leichter in Wasser lösliche und bekannteste Form des Natriumcarbonats (wegen ihres sehr in's Gewicht fallenden Wassergehalts für weitere Transporte nicht geeignet) krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur und in grossen monoclinen Prismen (Fig. 133), die an der

Luft zu $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verwittern; da trocken wie in Lösung noch weitere Hydrate des Natriumcarbonats, die von der Temperatur abhängen, existiren, ist dessen Löslichkeit in Wasser bei 38° am grössten (100 Theile Wasser lösen bei $38^\circ = 51$ Theile CO_3Na_2 ; bei 0° lösen sich nur 7 Theile, bei 104° , dem Siedepunkt der Lösung, 45 Theile CO_3Na_2 in 100 Wasser).

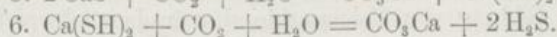
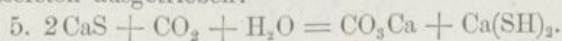
Beim Auslaugen der nach Gleichung 4 gebildeten Sodaschmelze mit wenig Wasser hinterbleiben die „Sodarückstände“, die wesentlich aus Schwefelcalcium, CaS , bestehen. Da man mindestens ebenso vielen Rückstand erhält, als Soda, häufte sich derselbe in grossen Halden um

Fig. 133.

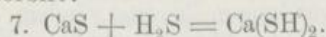


die Sodafabriken an, vergiftete durch Schwefelwasserstoff-Entwicklung Luft und Flüsse und entzog dem Sodaprozess fortwährend allen Schwefel. Die Aufarbeitung dieser Abfälle blieb für die Praxis lange ein ungelöstes Problem. Seit 1888 ist es Chance in England vollkommen geglückt, den Schwefel der Sodarückstände durch ein in Anlage und Ausführung wohlfeiles Verfahren in Schwefelwasserstoff, H_2S , umzuwandeln, den man verbrennt ($H_2S + 3O = SO_2 + H_2O$), dann in den Bleikammerprozess einführt und so fast quantitativ wieder in Schwefelsäure umsetzt.

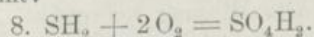
Kohlendioxyd wirkt auf Schwefelcalcium bei Gegenwart von Wasser nämlich so, dass zuerst Calciumsulphydrat entsteht; bei einem Ueberschuss von Kohlendioxyd wird das Sulphydrat zersetzt und sämtlicher Schwefelwasserstoff ausgetrieben:



Zur Verarbeitung des Sodarückstandes, rührt man denselben mit Wasser zu einem dünnen Brei an, beseitigt die wenigen groben Theile durch Sieben desselben und bringt ihn in ein System von hohen Cylindern, durch welche man die an Kohlendioxyd reichen Kalkofengase hindurchpumpt. In den Sodafabriken, wo auch Aetznatron oder Aetzkali erzeugt werden, bedarf man für jede einzelne dieser beiden Operationen schon mehr Aetzkalk, als gebrannt werden muss, um die zur Zersetzung des Sodarückstandes erforderliche Menge von Kalkofengasen zu liefern. Der beim Chanceprocess aus dem ersten Cylinder sich entwickelnde, noch stark verdünnte Schwefelwasserstoff trifft im zweiten Cylinder auf frischen Sodarückstand und wird dort unter Bildung von Calciumsulphydrat absorbirt:



Hierbei entweichen die in den Kalkofengasen angehäuften nutzlosen Beimengungen von Stickstoff u. s. w. in die Luft. Schliesslich treibt man aus dem zweiten Cylinder den Schwefelwasserstoff durch Kohlendioxyd (wiederum nach Gleichung 6) vollständig aus und fängt ihn in einem grossen Gasometer auf, dessen Sperrwasser durch eine Schicht hochsiedenden Steinöls bedeckt ist. Man erhält in der Praxis so ein Gas mit etwa 33 Proc. Schwefelwasserstoff. Dasselbe kann nach dem Vorschlag von Claus zu SO_2 verbrannt und hierauf in den Bleikammern wieder in Schwefelsäure (S. 183) zurückgeführt werden, in welcher Form man dann 90 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels wiedergewinnt:



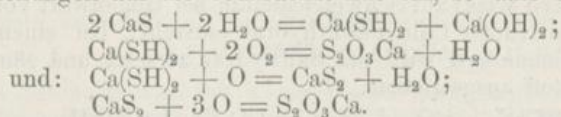
Der Rückstand in den Cylindern besteht zuletzt hauptsächlich aus kohlenurem Kalk in Schlammform, mit 2-3 Proc. Natriumcarbonat, und kann sofort wieder (nach Gleichung 4) zur Sodaschmelze dienen; ausserdem ist derselbe vorzüglich zur Cementfabrication geeignet.

Dergestalt ist das Leblanc-Sodaverfahren, die erforderliche Schwefelsäurefabrication inbegriffen, ein Kreisprocess, in den man als Ausgangsmaterialien nur Kochsalz und Kohle einzuführen hat; Salpeter, Schwefel und Calciumcarbonat sind nur die Vermittler der Umsetzungen

und werden bis auf einen kleinen Verlust, den man leicht decken kann, immer wiedergewonnen. —

Der nach dem Chance-Verfahren aus den Sodarückständen erhaltene Schwefelwasserstoff lässt sich nach dem Verfahren von C. F. Claus auch in sehr reinen Schwefel (S. 168) überführen.

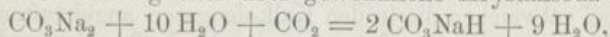
An verschiedenen Orten werden die Sodarückstände auf Natriumthiosulfat verarbeitet. Wasser und Luft wirken wesentlich nach folgenden Gleichungen auf die Sodarückstände ein, so dass S_2O_3Ca entsteht:



Ist die Bildung von Calciumthiosulfat in den Schwefellaugen möglichst vorgeschritten, so versetzt man sie mit Natriumsulfatlösung; Gyps fällt aus und Natriumthiosulfat (Antichlor) bleibt in der Lauge, die zur Krystallisation eingedampft wird (vgl. S. 191).

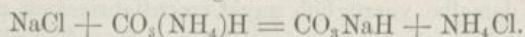
II. Auf der Herstellung von Natriumbicarbonat, doppelt kohlensaurem Natron, CO_3NaH , aus Kochsalz, Ammoniak und Kohlendioxyd beruht der **Ammoniak-Sodaprocess**. Derselbe ist im Princip seit mehreren Jahrzehnten bekannt, konnte jedoch nach vielen vergeblichen Versuchen erst seit 1866, durch Verbesserung der Apparate, welche hier eine ganz entscheidende Bedeutung für die Ergiebigkeit der Production haben, mit dem Leblanc-Verfahren erfolgreich concurriren.

Was zunächst das Natriumbicarbonat, CO_3NaH , anbetrifft, so ist dieses in manchen Mineralwassern vorhanden und wird am bequemsten für anderweitige Verwendungen bereitet, indem man Kohlendioxyd in concentrirte Sodalösung oder über gewöhnliche Krystallsoda leitet:

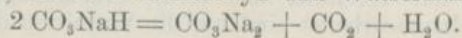


wobei das freiwerdende Wasser die Verunreinigungen der benutzten rohen Soda fortwäscht. Das Bicarbonat des Ammoniak-Sodaprocesses wird, um es für sich zu reinigen, aus warmem Wasser unter Druck umkrystallisirt. Natriumbicarbonat bildet ein weisses Pulver oder krystallinische Krusten. 100 Theile Wasser lösen CO_3NaH : bei $0^\circ = 6.9$ Theile, bei $15^\circ = 8.9$ Theile, bei $60^\circ = 16.4$ Theile. In Salzlösungen ist das Natriumbicarbonat noch schwerer löslich, als in Wasser. Beim Erhitzen zerfällt es sehr leicht in Natriumcarbonat, Kohlendioxyd und Wasser.

Der Ammoniak-Sodaprocess beruht nun darauf, dass man in eine kalt gesättigte Kochsalzlösung successive Ammoniak und unter Druck Kohlendioxyd einleitet: Chlornatrium und Ammoniumbicarbonat setzen sich dann grossentheils mit einander um, und es scheidet sich das gebildete Natriumbicarbonat (bis zu 80 Proc. der Theorie) krystallinisch aus, während Chlorammonium gelöst bleibt:



Das auskrystallisirte Natriumbicarbonat wird durch Calciniren in Soda verwandelt, indem Kohlendioxyd und Wasserdampf entweichen:



So einfach diese Operation zu sein scheint, bietet sie doch, da man das entweichende Kohlendioxyd und das Ammoniak aus dem anhaftenden, nicht ganz umgesetzten Ammoniumbicarbonat wieder in den Betrieb einführen muss, gewisse technische Schwierigkeiten. Aus dem gelösten Chlorammonium wird die Hauptmenge des Ammoniaks durch Kochen mit Kalkmilch regenerirt. Hiernach bleibt schliesslich nur Chlorealciumlösung übrig, welche vorläufig keinen besonderen Werth hat; es ist eine Hauptfrage für den allseitigen Erfolg des Ammoniak-Sodaprocesses, aus diesem Chlorealcium auf wohlfeile Art Salzsäure und Chlor (vgl. S. 136) herzustellen. Bisher ist diese Aufgabe jedoch an dem hierzu erforderlichen allzu grossen Kohlenverbrauch gescheitert.

Bis zum Ende der 70er Jahre wurde die Soda (einschliesslich Aetznatron und Bicarbonat) fast ausschliesslich nach dem Leblanc-Verfahren dargestellt. Um die Mitte der 80er Jahre war die Production fast gleichmässig auf die beiden concurrirenden Systeme vertheilt. Im Jahre 1890 überstieg die Sodaproduction der Welt bereits 1 Mill. Tonnen und 1894 wurden 72 Proc. aller Soda nach dem Ammoniakverfahren gewonnen. Zur Zeit hat das Leblanc-Verfahren, wegen der grossen darin angelegten Capitalien, seinen Hauptsitz noch in England.

III. Allem Anscheine nach werden sich Alkalien und Chlor oder Chlorpräparate mit der Zeit auch in einem einzigen Prozesse in vortheilhafter Weise herstellen lassen. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium erhält man Chlor und Natrium, und ganz ebenso bei derjenigen einer wässrigen Chlornatriumlösung an der Anode das Chlor, an der Kathode das Natrium, welches letztere dann aber mit dem Lösungswasser Natronhydrat und Wasserstoff gibt. Um die Zersetzungsproducte jedes für sich und ohne verunreinigende secundäre Einwirkung auf einander zu erhalten, trennt man die beiden Elektroden (die aus dichter Retortenkohle oder anderen widerstandsfähigen Materialien hergestellt werden) durch eine poröse Scheidewand (Diaphragma), wofür man hart gebrannte Thonmasse, Asbest und ähnliches empfohlen hat. Das Chlor wird entweder verflüssigt in den Handel gebracht oder findet sofortige Verwendung zur Chlorkalkfabrication; das Natronhydrat gewinnt man theils als solches durch Concentration unter Abscheidung des Kochsalzes, theils fällt man es durch Zuleiten von Kohlendioxyd als Natriumbicarbonat aus. Chlor und der freigewordene Wasserstoff lassen sich ferner zu Salzsäure verbinden. Obwohl die technischen Schwierigkeiten der Methode (die namentlich auch für Chlorkaliumlösungen — s. Kalihydrat, benutzt wird) neuerdings fast vollständig überwunden sind, ist die Stellung des neuen Concurrrenzverfahrens zu den beiden älteren Sodaprocessen vorläufig noch unentschieden.

Neben diesen Methoden gibt es zahlreiche andere, mit deren Hilfe sich Soda gewinnen lässt. Der Kryolith, $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$, gibt durch Glühen mit Kalk unlösliches CaF_2 und lösliche Natriumaluminat wie $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{O}$, aus denen man durch Einleiten von CO_2 Soda und Thonerde gewinnt; ein Verfahren, das in Nordamerika benutzt wird.

Dem grossartigen Aufschwung der Soda-Industrie verdankt man billiges Glas und billige Seife, also Licht und Sauberkeit. —

Natriumsulfat, schwefelsaures Natron, Glaubersalz, SO_4Na_2 , Natriumsulfat findet sich in grösseren Ablagerungen, sowie in Salzsoolen, Mineralwässern und kommt wasserfrei krystallisirt in rhombischen spitzen Pyramiden unter der Benennung „Thénardit“ vor. Es wird in grossen Mengen für Sodabereitung nach dem Leblanc-Verfahren (s. d.) gewonnen; entweder durch Erhitzen von 2 Mol. NaCl mit 1 Mol. SO_4H_2 , oder bisweilen auch nach dem Verfahren von Hargreaves. Bei diesem Verfahren lässt man, anstatt zuerst Schwefelsäure zu fabriciren und mit dieser Chlornatrium zu zersetzen, direct schweflige Säure, Wasserdampf und Luft auf Kochsalz in eisernen Cylindern einwirken, wobei ebenfalls Sulfat und Salzsäure entsteht. Die Gewinnung des Natriumsulfats aus dem Magnesiumsulfat und Chlornatrium des Meerwassers wurde bereits S. 338 erwähnt; dieselbe Methode kommt auch in Stassfurt zur Anwendung, indem man Kieserit verarbeitet. Der kleinere Theil des Natriumsulfats findet unter Zusatz von Kohle direct Verwendung zur Glasfabrication, oder wird für Ultramarin, sowie für pharmaceutische Zwecke verbraucht. Als Nebenproduct erhält man das Natriumsulfat auch bei der Kochsalz- oder Seesalzgewinnung (s. d.) und bei verschiedenen anderen chemischen Operationen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 900° ohne Zersetzung. Kühlt man eine bei 33° gesättigte Lösung des Salzes ab, so erhält man grosse durchsichtige monocline Säulen, $\text{SO}_4\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$, das gewöhnliche Glaubersalz, welches an der Luft unter Wasserabgabe verwittert. — 100 Theile Wasser lösen bei $33^\circ = 325$ Theile krystallisirtes Glaubersalz. Erhitzt man Glaubersalz für sich, so schmilzt es bei 33° , indem sich ein Theil des Natriumsulfats wasserfrei in kleinen rhombischen Octaedern ausscheidet, während der grössere Theil des Salzes in dem ausgetretenen Wasser gelöst bleibt. Oberhalb 33° ist das Natriumsulfat in Wasser immer weniger löslich, indem bei höherer Temperatur sein Hydrat auch in der Lösung zerfällt, und sich schwer lösliches wasserfreies Salz ausscheidet. 100 Theile Wasser von 100° lösen daher nur noch etwa 20 Theile des Hydrats auf. — Während sich bei $33^\circ = 325$ Theile des Hydrats in 100 Theilen Wasser lösen, nimmt die gleiche Wassermenge bei 0° nur 12 Theile des Hydrats auf. Trotzdem kann man die bei 33° gesättigte Lösung bei Ausschluss von Staub etc. noch unter gewöhnliche Temperatur abkühlen, ohne dass freiwillig Krystallisation erfolgt. Wirft man jedoch in eine derartige Lösung ein Kryställchen, oder kühlt man sie auf -10° ab, so gesteht dieselbe sofort unter starker Wärmeerzeugung zu einem Krystallbrei. Solche Lösungen mit labilem Gleichgewicht der Molecüle bezeichnet man als übersättigte Lösungen; es bedarf bei ihnen nur des geringsten Anstosses, um eine Zustandsänderung herbeizuführen.

Natriumbisulfat, saures schwefelsaures Natron, SO_4NaH . Entsteht aus NaCl und SO_4H_2 bei mittleren Temperaturen, krystallisirt bei gew. Temp. mit $1 \text{H}_2\text{O}$, über 50° wasserfrei. Schmilzt bei 315° .

Natriumsulfit, $\text{SO}_3\text{Na}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$, bildet monocline, leicht lösliche Krystalle. — **Natriumbisulfit**, SO_3NaH . Kleine, leicht lösliche Prismen. Geht an der Luft unter Abgabe von SO_2 in Sulfat über.

Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natron, Natriumthiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Darstellungsweisen und Verhalten

dieses als Antichlor in der Bleicherei, als Fixirsalz in der Photographie u. s. w. wichtigen Salzes wurden bei der unterschwefligen Säure (S. 191), sowie bei der Verwerthung der Sodarückstände (S. 191) besprochen. Es bildet grosse monocline Krystalle, ist in feuchter Luft hygroskopisch und in Wasser leicht löslich und geht in dieser Lösung allmählich bei Luftzutritt in Natriumsulfat, bei Luftabschluss in Natriumsulfit über, mit Abscheidung von Schwefel. Es bildet leicht, ganz wie das Natriumsulfat, übersättigte Lösungen. Säuren zersetzen es unter Abscheidung von S und SO_2 (vgl. S. 191).

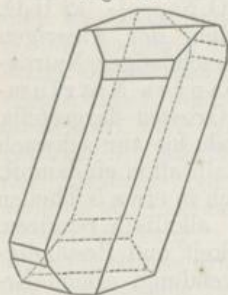
Natriumphosphate (vgl. S. 228; 229). Neutrales Natriumorthophosphat oder Natriumphosphat, $\text{PO}_4\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in sechsseitigen Säulen beim Eindampfen der wässrigen Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphats mit überschüssiger Natronlauge aus. — Gewöhnliches oder einfach saures Natriumorthophosphat, $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$. Wird im Grossen dargestellt, indem man Phosphorsäure (aus Knochenasche) mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und das Filtrat zur Krystallisation eindampft. Es bildet monocline, leicht verwitternde Säulen, die sich in etwa 5 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen und alkalisch reagiren. Das Salz findet wegen seiner leichten Darstellbarkeit und Beständigkeit am meisten von den Natriumphosphaten Verwendung. Beim Erhitzen verliert es das Krystallwasser und beim Glühen geht es unter Wasseraustritt in Natriumpyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, über. Dieses löst sich in Wasser, ohne sich in das Orthophosphat zurückzuverwandeln und gibt monocline Krystalle $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$; erst beim Kochen mit Säuren geht die Lösung wieder in diejenige des gewöhnlichen Natriumphosphats zurück. — Zweifachsaures Natriumorthophosphat, $\text{PO}_4\text{NaH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, entsteht aus dem gewöhnlichen Natriumphosphat, wenn man zu dessen Lösung soviel Phosphorsäure zufügt, dass Chlorbaryumlösung keinen Niederschlag mehr gibt. Sauer reagirende rhombische Säulen (dimorph), die bei 100° das Krystallwasser verlieren und gegen 200° in saures Natriumpyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_3\text{H}_2$, übergehen; dieses Pyrophosphat krystallisirt aus Wasser unverändert, mit $6\text{H}_2\text{O}$, aus. Erhitzt man die vorigen Salze noch höher bis gegen 300° , so tritt nochmals Wasser aus und es entsteht Natriummonometaphosphat, PO_3Na , als weisses, in Wasser unlösliches Pulver; beim Glühen geht das Metaphosphat in Natriumhexametaphosphat, $(\text{PO}_3)_6\text{Na}_6$, über, eine zerfliessliche glasartige, in Wasser mit fast neutraler Reaction lösliche Salzmasse; man kennt noch weitere Modificationen des Natriummetaphosphats. Geschmolzenes Natriummetaphosphat löst Metalloxyde auf, und man erhält so Doppelsalze der Orthophosphorsäure, wie z. B. PO_4CuNa , die durch ihre eigenthümliche Färbung oft zum Nachweis der betreffenden Metalle geeignet sind („Phosphorsalzperlen“ der analytischen Chemie). — Den Natriumphosphaten ähnlich zusammengesetzt sind die Natriumarseniate.

Saures Natriumpyroantimoniat, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wurde bei der Antimonsäure besprochen (S. 247 f.). Das Salz hat besonderes Interesse, weil es im Gegensatz zu den übrigen, durchgehends mehr

oder weniger leicht löslichen Natriumsalzen, so schwer löslich ist, dass es sich zum Nachweis des Natriums auf nassem Wege eignet.

Natriumsilicat, kieselsaures Natron, $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 8 \text{H}_2\text{O}$. Beim Eindampfen von 1 Mol. amorphem Kieselsäureanhydrid mit 2 Mol. Natronhydrat und starker Abkühlung der concentrirten Lösung in monoclinen Krystallen, die man nach dem Umkrystallisiren in grossen Formen erhält. Als Natronwasserglas bezeichnet man glasartige amorphe Polysilicate, die durch Schmelzen von Quarzpulver oder Sand mit Soda und etwas Holzkohle erhalten werden, z. B. $4 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

Fig. 134.



Dieselben lösen sich pulverisirt in kochendem Wasser zu einer zähen Flüssigkeit auf. Das Wasserglas wird zum Imprägniren von Holz und Stoffen, sowie mit Kalk, Magnesia, Zinkoxyd etc. zusammen zur Herstellung von Steinkitten benutzt.

Natriumborate. Dieselben wurden bei der Borsäure (S. 288) im Allgemeinen besprochen. Das wichtigste dieser Salze ist der **Borax**, der sich in verschiedenen Seen Asiens und Amerikas in Auflösung findet oder auch an deren Ufern als Tinkal $\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 10 \text{H}_2\text{O}$ (oder $\text{BO}_2 \cdot \text{Na} + \text{BO}_2 \cdot \text{H} + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) in grossen, durchsichtigen monoclinen Prismen (Fig. 134) auskrystallisirt ist.

Derselbe wird jetzt fast nur aus toscanischer Borsäure durch Sättigen mit Sodalösung gewonnen und krystallisirt unter gewöhnlichen Bedingungen monoclin mit 10, in der Wärme oder aus übersättigter Lösung regulär octaedrisch, mit 5 Mol. H_2O . Bei 15° löst er sich in ca. 16, bei 100° in 0.5 Theilen Wasser. Erhitzt man ihn, dann verliert Borax sein Krystallwasser, schmilzt bei 880° und nimmt wie das Metaphosphat (s. o.) Metalloxyde unter Bildung von Doppelboraten auf, die für viele Metalle charakteristische intensive Färbung besitzen. Daher findet auch Borax in der analytischen Chemie zu Löthrohrversuchen häufige Verwendung; er dient als Flussmittel beim Schmelzen und Löthen der Metalle, indem er die Löthstelle von Metalloxyden frei hält.

Schwefelverbindungen des Natriums.

Natriummonosulfid, Na_2S . Durch Reduction von Natriumsulfat im Wasserstoffstrom oder mit Kohle (vgl. Soda); auch beim Ueberleiten von H_2S über grob zerstoßenes Natronhydrat. Blassrothe amorphe Masse; zerfliesslich und in Wasser leicht löslich, aber nicht in Alkohol und Aether; in reinem Zustande unschmelzbar. Natriumsulfid krystallisirt aus Wasser und Weingeist in verschiedenen Hydratformen, gewöhnlich in quadratischen Oktaedern $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$.

Natriumsulphydrat, NaSH , entsteht in wässriger Lösung durch vollständiges Sättigen von Natronlauge mit H_2S ; lässt sich am vorteilhaftesten aus Calciumsulfid (Sodartückstände) und Mononatriumsulfat (neben Salpetersäure erhalten) darstellen, und bildet sich aus CaS in der Kälte nach der Endgleichung: $\text{CaS} + \text{NaHSO}_4 = \text{NaHS} + \text{CaSO}_4$.

Beim Kochen zersetzt sich die Lösung ($2\text{NaSH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$). Dient wie Natriumsulfid zu Reductionen.

Man kennt Polysulfide des Natriums mit 2 bis zu 5 Schwefel-Atomen; das Pentasulfid Na_2S_5 bildet sich beim Eintragen von Natrium in die berechnete Menge geschmolzenen Schwefels.

Die Natriumverbindungen sind durch die gelbe Färbung, die sie der nichtleuchtenden Flamme ertheilen, sowie durch die gelbe Doppellinie D des Spectrums mit der grössten Leichtigkeit noch in den allergeringsten Spuren erkennbar. Bei nicht sehr starker Vergrößerung des Spectrums nimmt man diese gelben Linien als nur eine scharf begrenzte und ausserordentlich helle Linie wahr; bei hoher Flammentemperatur und grösseren Substanzmengen zeigen sich in der Umgebung dieser Linie Spuren eines continuirlichen Spectrums (vgl. d. Spectraltafel). Gewichtsanalytisch bestimmt man das Natrium in der Regel in Form von Natriumsulfat.

32. Kupfer.

$\text{Cu} = 63.6.$

Das Kupfer gehört zu den häufiger vorkommenden Schwermetallen und findet sich in der Natur nicht bloss in Verbindung mit Sauerstoff und Schwefel, sondern namentlich auch in gediegenem Zustande, weshalb es am frühesten unter allen Metallen benutzt wurde. Die Bezeichnungen *χαλκός* und *aes* gab man im Alterthum sowohl dem Kupfer, als auch dessen Legirungen mit Zinn (Bronze) und Zink (Messing). Die Römer bezogen ihr Kupfer aus Cyprien als „*aes cyprium*“ oder einfach „*cyprium*“, woraus später *cuprum* wurde. Als rothgefärbtes Metall, das der mannigfaltigsten Bearbeitung unterworfen werden kann, nahm das Kupfer von jeher eine ganz besondere Stellung ein. Indem es sich dem Natrium durch seine Stellung im periodischen System eng anschliesst, zeigt es ein hervorragendes electropositives Verhalten (wie auch Silber und Gold) in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften; demgegenüber steht das weiter unten zu behandelnde, in chemischer Hinsicht ausgezeichnet electropositive Kalium (sammt Rubidium und Caesium).

Das gediegene Kupfer krystallisirt regulär, in Octaedern oder Würfeln und anderen, häufig stark verwachsenen und verzogenen Formen vom spec. Gewicht 8.5—8.9 und wird namentlich in Cornwallis, Schweden, Ural, Sibirien, China, Japan sowie neuerdings in bisweilen enormen Blöcken am Lake Superior angetroffen. Es enthält gewöhnlich keine oder doch nur geringe Beimengungen (Silber, Wismuth, Blei). Die wichtigsten Kupfererze sind: der Kupferkies, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, in quadratischen Octaedern und Tetraedern, messinggelb oder auch bunt angelauten; Buntkupfererz, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}$; Kupferglanz Cu_2S ; Rothkupfererz Cu_2O ; Malachit, $\text{CuCO}_3 + \text{CuO}_2\text{H}_2$; Kupferlasur, $2\text{CuCO}_3 + \text{CuO}_2\text{H}_2$; zur Kupfergewinnung dienen auch kupferhaltige Eisenkiese.

Die Darstellung des metallischen Kupfers gestaltet sich verschieden, je nach der Beschaffenheit der Erze. Am einfachsten ist sie für die sauerstoffhaltigen, welche man durch Zusammenschmelzen mit Kohle in Schachtöfen reducirt; von Schwefel, Eisen und anderen Metallen befreit man das so gewonnene Kupfer, indem man einen Luftstrom auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls bläst, und die entstandenen Oxyde entfernt. („Gaarmachen“ des Kupfers.) — Aus Kupferkies etc. und Kupferschiefer (einem von eisenhaltigen Kupfererzen innig durchsetzten Thon) wird das Kupfer in etwas complicirter Weise unter Abscheidung des Eisens und anderer Metalle und mit verschiedenen Abänderungen der Methode gewonnen. Man röstet das Erz unvollständig unter Zuschlag von Quarz, wobei das Eisen, welches wegen seiner geringeren Verwandtschaft zum Schwefel vorzugsweise oxydirt wird, in die Schlacke geht, nicht aber das Kupfer; man erhält so einen hauptsächlich aus Schwefelkupfer Cu_2S , neben bereits reducirtem Kupfer, bestehenden „Kupferstein“. Röstet man diesen Kupferstein wiederholt, so entsteht durch die Wechselwirkung zwischen zunächst gebildetem Kupferoxyd oder Oxydul und dem noch übrigen Schwefelkupfer (z. B. $2\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{S} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$) das „Schwarzkupfer“ mit 93—95 Proc. Metall. Mit Erfolg bringt man neuerdings auch den Bessemerprocess zur Darstellung eines Schwarzkupfers von 95—98 Proc. Cu aus Kupferstein zur Anwendung. Dieses Schwarzkupfer wird schliesslich in Flammöfen geschmolzen und unter Zusatz von Kohle, durch ein Gebläse oder durch Zugluft „gaar“ gemacht. — Aus gerösteten Eisenkiesen, mit 3—4 Proc. Kupfer, welche SO_2 zur Schwefelsäurefabrication geliefert haben, gewinnt man das Kupfer, indem man dieselben mit Kochsalz calcinirt, das gebildete Kupferchlorid in Wasser löst und das Kupfer durch Eisen ausfällt; das gefällte Cementkupfer wird weiter verschmolzen.

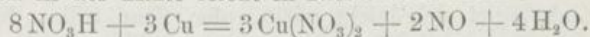
Besonders reines Kupfer erhält man neuerdings, unter gleichzeitiger Abscheidung der Edelmetalle, durch Elektrolyse. Man hängt zur Raffinirung des Kupfers die aus Schwarzkupfer gegossenen Kupferplatten in geringen Abständen in die mit saurer Kupfervitriollösung gefüllten Fällungszellen, und dazwischen als Kathoden dünnes Kupferblech; Dynamomaschinen liefern den Strom, welcher die Wanderung des Kupfers von den Anoden zu den Kathoden bewirkt. Bei der langsamen Auflösung der Schwarzkupferplatten fallen die darin enthaltenen Edelmetalle zu Boden und werden so gewonnen. Da die Vitriollösung Arsen und Antimon des Schwarzkupfers nur bis zu einem gewissen Grade aufnimmt, dann aber auf der Kathode absetzt, muss sie bisweilen erneuert werden.

1894 wurden insgesamt 324.000 Tonnen Kupfer producirt, wovon auf Nordamerika ca. 190.000, auf Spanien und Portugal 54.000, auf Chile 21.000, auf Japan 20.000, auf Deutschland nur 17.000 entfallen.

Das metallische, regulär krystallisirende **Kupfer** zeigt starken Glanz und im auffallenden Lichte eine eigenthümliche schön hellrothe Farbe, während dünne Blättchen im durchscheinenden Lichte grün erscheinen. Es ist ziemlich hart, aber so dehnbar, dass es sich zu den dünnsten Blättchen ausschlagen und zum feinsten Draht ausziehen lässt. Kupfer hat das spec. Gew. 8.94, schmilzt bei etwa 1080° zu einer leichtbeweglichen blaugrünen Flüssigkeit, welche verschiedene Gase (H_2 , CO , SO_2 etc.) absorbirt, die beim Erkalten wieder unter Geräusch und Auftreiben der eben gebildeten Decke entweichen („Spratzen“). Das Kupfer lässt sich daher nur schwierig giessen; man benutzt hierzu vielmehr seine Legirungen. Bei starker Rothglut kann man das Kupfer schweissen, kurz vor dem Schmelzen wird es dagegen spröde und pulverisirbar. Durch heftige Weissglut oder einen starken elektrischen

Strom vermag man das Metall in einer Wasserstoffatmosphäre zu verflüchtigen. Nächst dem Silber hat das Kupfer das beste Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität, weshalb es, zugleich höchst zähe und dehnbar, vortrefflichen Leitungsdraht für den elektrischen Strom abgibt. Man benutzt es ausserdem zu den verschiedensten Kesseln und Gefässen, zu Gravirplatten sowie Walzen für Kattundruck, zum Dachdecken und Schiffsbeschlag. Seit dem Alterthum dient es zu Scheidemünzen. Die grössten Mengen jedoch werden zu Kupferlegirungen verarbeitet (s. unten).

An trockener Luft verändert sich das Kupfer nicht, an feuchter überzieht es sich mit grünem, basischem Carbonat (Grünspan). Beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff geht es in Oxydul und dann in schwarzes Oxyd über. In verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst es sich bei Luftabschluss gar nicht auf, von heisser concentrirter Schwefelsäure wird es dagegen unter Entwicklung von SO_2 (vgl. S. 176) gelöst. Das beste Lösungsmittel für Kupfer ist verdünnte Salpetersäure, die das Metall schon in der Kälte leicht in Nitrat überführt:



Bei Luftzutritt löst das Metall sich allmählich in Ammoniak auf.

Aus seinen Lösungen wird Kupfer durch Eisen, Zink, Phosphor und starke Reductionsmittel ausgefällt; ebenso durch den elektrischen Strom am negativen Pol, worauf die Galvanoplastik beruht, indem das als dichte, gleichmässige Masse abgeschiedene Metall einen sehr genauen Abdruck des negativen Pols liefert. Da man als negativen Pol die verschiedenartigsten Gegenstände verwenden kann (die Nichtleiter werden durch Bestäuben mit feinem Graphitpulver leitend gemacht, und durch einen Draht mit dem negativen Pol der Batterie verbunden), findet die Galvanoplastik eine sehr ausgedehnte praktische Verwendung.

Kupferwasserstoff, Cu_2H_2 . Scheidet sich beim vorsichtigen Erwärmen einer Lösung von Kupfervitriol mit unterphosphoriger Säure aus (Wurtz). Rothbraunes Pulver, das oberhalb 50° in Kupfer und Wasserstoff zerfällt und mit Salzsäure Kupferchlorür und Wasserstoff liefert: $\text{Cu}_2\text{H}_2 + 2\text{ClH} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2$.

Legirungen.

Viele Metalle mischen sich beim Zusammenschmelzen, welches man gewöhnlich in einem Tiegel unter einer Decke von Kohlenstaub ausführt, in jedem Verhältnisse. Die Gemische haben auch nach dem Erstarren eine so homogene Structur, dass die Bestandtheile nicht mehr mechanisch nachgewiesen oder getrennt werden können. Derartige Metallverbindungen nennt man Legirungen.

Einzelne Legirungen entsprechen einem bestimmten Atomverhältnisse; bei den meisten lässt sich im Augenblick der Mischung der schon geschmolzenen Metalle bedeutende Wärmeentwicklung, die sich bis zu Explosionen steigern kann — das Kennzeichen chemischer Verbindung — beobachten, und das Product zeigt Krystallisationsfähigkeit. Jedoch

ist fast stets ein Ueberschuss des einen Metalls über dies oder jenes bestimmte Atomverhältniss vorhanden. Man fasst daher die Legirungen als Lösungen eines Metalls in einem anderen, oder als Lösungen von Metallverbindungen in einem Metalle auf. Sie sind für den festen Aggregatzustand etwa das, was die Lösungen für den flüssigen sind. Schmilzt man beispielsweise Zinn mit Blei in wechselnden Gewichtsmengen zusammen, so bleibt beim Erkalten das Thermometer u. a. bei 187° stationär, indem sich eine feste Legirung Sn_3Pb ausscheidet, deren Bildungswärme sich der Flüssigkeit mittheilt, so dass die Temperatur während einiger Zeit constant bleibt.

Metalle von ähnlichem, chemischem Verhalten lassen sich in der Regel weit eher in jedem Verhältnisse mit einander legiren, als solche, die sehr verschieden sind; es mischt sich daher das Zinn sehr leicht mit Blei, Antimon, Wismuth, auch mit Zink, Kupfer; Blei legirt sich leicht mit Zinn, Antimon, Wismuth u. a., dagegen kaum mit Eisen, Kobalt oder Nickel; das Eisen mit Mangan, Nickel, Kobalt u. a., mit Zinn und Wismuth nur innerhalb gewisser Grenzen, mit Blei, Silber, Quecksilber fast gar nicht; Zink legirt sich leicht mit Kupfer, Zinn, Silber, Nickel, Antimon, dagegen kaum mit Eisen, Wismuth und Blei; Gold, Silber und Kupfer legiren sich leicht mit den meisten Metallen.

Die Legirungen sind meistens härter als ihre Bestandtheile für sich, dagegen weniger dehnbar und hämmerbar; ihre Schmelztemperatur liegt in der Regel niedriger, als das arithmetische Mittel aus den Schmelztemperaturen der Componenten, oft sogar unter derjenigen des am tiefsten schmelzenden Bestandtheils, wie z. B. bei den sog. Metallen von Rose und von Wood.

Die Legirung des Zinns, mit 90 Proc. Zinn und 10 Proc. Antimon, ist das Britanniametall, welches noch mehr als reines Zinn im Aussehen dem Silber gleicht, bei grösserer Härte politurfähiger ist und vielfache Anwendung zu Gefässen für häuslichen Gebrauch findet, welche oft noch galvanisch versilbert werden.

Die Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen nennt man Amalgame (von *μαλαγμα*, weicher Körper); dieselben sind meist grau oder silberweiss, sehr oft weich und tief schmelzend. Das Quecksilber wird oberhalb seines Siedepunktes leicht abgegeben. Die Amalgame krystallisiren mitunter; das Zinnamalgam z. B. hat die Formel SnHg (man benutzt Zinnamalgam zum Belegen von Spiegeln).

Sehr oft, obwohl nicht immer, zeigen die Legirungen ein Verhalten, welches zwischen demjenigen ihrer Bestandtheile in der Mitte steht, so dass man die Eigenschaften eines Metalls häufig durch Legiren mit einem zweiten in irgend einer Richtung wesentlich verändern kann.

Wichtige **Kupferlegirungen** sind Bronze, Aluminiumbronze, Messing und Neusilber.

Die Legirungen des Zinns mit Kupfer werden als Bronzen bezeichnet; die Benennung stammt wahrscheinlich von „aes Brundisium“ ab, weil im Alterthum in jener Stadt die besten Spiegel aus einer Mischung jener beiden Metalle hergestellt wurden. Die Bronzen enthalten oft noch kleine Mengen von Blei, auch von Zink (ferner Eisen und Nickel in Spuren). Diese Legirungen sind hart und zähe, im geschmol-

zenen Zustände sehr dünnflüssig und daher leicht giessbar, und lassen sich mit der Feile und auf der Drehbank bearbeiten; ausserdem besitzen sie eine schöne, mehr oder weniger gelbrothe Farbe, grossen Glanz und Politurfähigkeit. Es enthält in Procenten: Geschützbronze ca. 90 Kupfer, 10 Zinn; Glockenbronze ca. 80 Kupfer, 20 Zinn; Münzenbronze ca. 95 Kupfer, 4 Zinn, 1 Zink; Bronze für Statuen und ähnliche Zwecke 85—90 Kupfer, 3—8 Zinn, 1—10 Zink, 1—3 Blei; ähnlich ist auch die Maschinenbronze legirt. — Durch einen Zusatz von Phosphor (0·2—2·5 Proc.) zur Bronze erhält man die Phosphorbronze, eine durch ganz besondere Härte, Elasticität und Festigkeit ausgezeichnete Legirung, welche namentlich zu Maschinentheilen und Glocken verwendet wird. — Von Oxydationsmitteln wird Bronze weniger angegriffen, als Kupfer, während Salzsäure stärker darauf einwirkt als auf Zinn allein; gegen conc. Schwefelsäure ist sie beständiger, wie ihre Einzelbestandtheile.

Die Aluminiumbronzen, Legirungen von Kupfer mit 5—10 Proc. Aluminium, deren Darstellung bereits auf S. 292 beschrieben wurde, gleichen den Legirungen von Kupfer und Zinn (Bronzen), sind jedoch härter und fester, als die letzteren. Die Aluminiumbronzen lassen sich leicht giessen und sind recht beständig gegen viele Agentien.

Eine Zinkkupferlegirung ZnCu (mit 50·7 Proc. Zn und 49·3 Proc. Cu) krystallisirt in Prismen von beträchtlicher Länge. Weit wichtiger ist das schon im Alterthume bekannte zinkärmere Messing, das man jetzt stets durch Zusammenschmelzen wechselnder Mengen der beiden Metalle gewinnt. Mit etwa 35 Proc. Zink bezeichnet man die Legirung als „Gelbguss“, während man sie bei noch stärkerem Vorwalten des Kupfers der Farbe gemäss „Rothguss“ nennt (sehr arm an Zink ist der „Tomback“). Das Messing übertrifft an Härte reines Kupfer und lässt sich auf die verschiedensten Arten verarbeiten, besonders auch auf der Drehbank zu Apparaten aller Art, so dass es eine sehr ausgedehnte Benutzung hat. — Das Neusilber ist zu betrachten als eine Legirung des Messings mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ Nickel (s. d.).

Sauerstoffverbindungen des Kupfers.

Kupfersuboxyd, Kupferquadrantoxyd, Cu_2O , entsteht durch Reduction einer Kupfervitriollösung mit alkalischem Zinnchlorür; olivengrünes, leicht oxydirbares, bei Luftabschluss beständiges Pulver.

Kupferoxydul, Cuprooxyd, Cu_2O , krystallisirt als Rothkupfererz in regulären Octaedern. Beim Kochen einer alkalischen Lösung von gleichen Theilen Kupfervitriol und Zucker erhält man es in hellrothen, mikroskopischen Krystallen vom specif. Gew. 5·35. Auch durch unvollständige Oxydation des Kupfers beim Glühen oder längeren Liegen in sauerstoffhaltigem Wasser. An der Luft beständig. In Ammoniak löst es sich leicht und diese Lösung absorbirt Sauerstoff unter Blaufärbung. Kupferoxydul färbt Glasflüsse schön roth.

Kupferoxyd, Cuprioxyd, CuO , wird durch Glühen von Kupfer an der Luft oder in Sauerstoff erhalten. Leichter noch bildet es sich beim Erhitzen von Kupferniträt. Amorphes schwarzes Pulver vom specif. Gew. 6.4, welches durch starkes Glühen mit Aetzkali in metallglänzende reguläre Tetraeder übergeht. Durch Kohlenstoff und organische Substanzen wird es schon bei mässiger Temperaturerhöhung zu Kupfer reducirt, indem erstere glatt in CO_2 (und H_2O) übergehen; hierauf beruht seine Verwendung zur Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen. Für sich erhitzt, verliert es Sauerstoff erst bei ganz hohen Temperaturen (z. B. im elektrischen Ofen); Glasflüsse werden durch Kupferoxyd grün gefärbt.

Kupferoxydhydrat, CuO_2H_2 . Scheidet sich als voluminöser, blaugrüner Niederschlag auf Zusatz von Natron- oder Kalilauge zu Kupferoxydsalzlösungen aus, und geht beim Erwärmen, selbst unter Wasser, in schwarzes Kupferoxyd über ($\text{CuO}_2\text{H}_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$). Seine dunkelblaue Lösung in Ammoniak vermag Cellulose (Holzfaser, Baumwolle etc.) aufzunehmen. In Kali- und Natronlauge löst es sich nur unter Mitwirkung organischer Körper, wie Zucker, Weinsäure etc.

Kupferdioxyd, $\text{CuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet sich bei Einwirkung von verdünntem Wasserstoffsperoxyd auf Kupferoxydhydrat bei 0° . Gelbbraunes Pulver, das unter Wasser leicht O abgibt, in trockenem Zustande dagegen erst bei 180° wieder in CuO übergeht.

Halogenverbindungen des Kupfers.

Kupferchlorür, Cuprochlorid, Cu_2Cl_2 . Zur Darstellung kocht man Kupferchlorid CuCl_2 mit Salzsäure und Kupferblech (oder anderen Reduktionsmitteln) unter Luftabschluss, worauf sich beim Erkalten, besonders in Wasserzusatze, weisses tetraëdrisches in Wasser und Alkohol unlösliches, in concentrirter Salzsäure lösliches Kupferchlorür ausscheidet. Zur Vermeidung von Oxydation wäscht man die Ausscheidung mit einer Lösung von Schwefeldioxyd und schliesslich mit Eisessig aus, worauf man es auspressen und auf dem Wasserbade trocknen kann. Kupferchlorür hat das specif. Gew. 3.7, schmilzt bei 430° und destillirt unzersetzt bei etwa 1000° . Die Dampfdichte bei 1500° führt zur Formel Cu_2Cl_2 . An feuchter Luft oxydirt Kupferchlorür sich unter Bildung eines grünen wasserhaltigen basischen Chlorids ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} + 4\text{H}_2\text{O}$). Die salzsaure Lösung des Kupferchlorürs wirkt energisch reducirend und ist durch die Fähigkeit ausgezeichnet, Kohlenoxyd (Acetylen, Phosphorwasserstoff u. s. w.) zu absorbiren. Beim Sättigen der Lösung mit Kohlenoxyd scheiden sich farblose, glänzende Blättchen ab, in der Wärme sehr zersetzlich, wahrscheinlich $\text{CO} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mit Acetylen erhält man Acetylenkupfer; mit Phosphorwasserstoff lange, weisse Nadeln $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{PH}_3$. Auch in Ammoniak ist das Kupferchlorür leicht löslich als $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; diese Lösung absorbirt gleichfalls Gase.

Kupferchlorid, Cuprichlorid, CuCl_2 . Durch Auflösen von Kupfer in Königswasser, oder von Kupferoxyd (resp. Kupfercarbonat) in Salzsäure; beim Eindampfen krystallisirt $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in hellblaugrünen rhombischen Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das wasserfreie Chlorid CuCl_2 entsteht aus diesen Krystallen beim Er-

wärmen als gelbbraunes Pulver, schmilzt bei 500° und geht beim Glühen in Kupferchlorür über. Trockenes Kupferchlorid absorbiert Ammoniak unter Bildung eines blauen, unbeständigen Pulvers $\text{CuCl}_2 + 6\text{NH}_3$; aus der tiefblauen wässrigen, ammoniakalischen Lösung erhält man dunkelblaue Octaeder, $\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; beide Verbindungen geben bei 150° ein grünes Pulver $\text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3$.

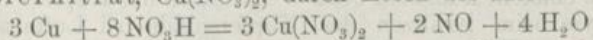
Kupferfluorür, Cu_2F_2 , ist ein scharlachrothes, in Wasser unlösliches Pulver; Kupferfluorid, $\text{CuF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet kleine hellblaue, in Wasser schwerlösliche Krystalle. Kupferbromür, Cu_2Br_2 , erhält man als weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das bei Rothglut schmilzt; Kupferbromid, CuBr_2 , ist in Lösung smaragdgrün und liefert beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure wasserfreie, jodähnliche Krystalle.

Kupferjodür, Cuprojodid, Cu_2J_2 , ist die einzige bekannte Jodirungsstufe des Kupfers; Jodkalium setzt sich mit Kupferoxydsalzen zu Kupferjodür und freiem Jod um. Setzt man vor der Fällung dem Kupfersalz Schwefeldioxyd- oder Eisenvitriollösung zu, so erhält man reines Jodür. Dasselbe bildet sich auch, wenn man dampfförmiges oder gelöstes Jod auf metallisches Kupfer einwirken lässt. Weisses tetraedrisches Pulver, unlöslich in Wasser und selbst in heisser concentrirter Salzsäure schwer löslich; bei Rothglut schmilzt es. Während Cu_2Cl und Cu_2Br_2 unter verschiedenen Umständen lichtempfindlich sind, ist dieses für Cu_2J_2 weniger der Fall.

Kupfercyanür, Cuprocyanid, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$. Beim Niederschlagen löslicher Kupfersalze mittelst Cyankalium erhält man gelbes Kupfercyanid, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, das jedoch alsbald in Dicyan $(\text{CN})_2$ und grünes, krystallinisches Kupfercyanüreyanid, $\text{Cu}(\text{CN})_3 + \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, übergeht. Beständig ist dagegen das Kupfercyanür, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, welches sich aus einer mit Schwefeldioxyd versetzten Lösung von Kupfervitriol durch Cyankalium als weisse, käsige Fällung abscheidet. Durch Verdunsten einer Lösung von „Wasserstoffkupfercyanür“ kann man es auch in monoclinen Krystallen erhalten. Mit Alkalicyaniden gibt das Kupfercyanür lösliche Doppelcyanide, z. B. $\text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 2\text{CNK}$, die schon durch Salzsäure wieder zersetzt werden; dagegen wird durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von Kaliumkupfercyanür kein Schwefelkupfer ausgefällt (unter gleichen Umständen scheidet sich Cadmium als Schwefelcadmium aus; Trennung von Kupfer und Cadmium).

Salze des Kupfers mit Oxysäuren.

Kupferniträt, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, durch Lösen des Metalls

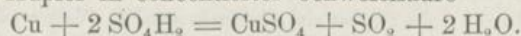


oder Oxyds in verdünnter Salpetersäure dargestellt, krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung in blauen Prismen mit 3 H_2O , unterhalb 20° in blauen Tafeln mit 6 H_2O . Das Niträt $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich erst bei 170° unter Austritt von Salpetersäure, dasjenige $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ schon oberhalb 60°; beim Glühen geben beide CuO .

Kupfercarbonat kennt man nicht als neutrales Salz, dagegen kommen basische Carbonate in der Natur vor. 1) Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt nur selten deutlich in monoclinen Zwillingen und findet sich meist in faserigen oder dichten Aggregaten; auf metallischem

Kupfer bildet sich diese Verbindung an feuchter Luft als Grünspan. Ein blauer Niederschlag $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird durch Alkalicarbonate aus Kupferlösungen gefällt. 2) Kupferlasur, $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, azurblaue monocline Prismen, auch künstlich darstellbar.

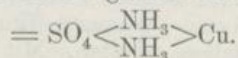
Kupfersulfat, **Kupfervitriol**, $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Entsteht beim Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure



Wird im Grossen durch vorsichtiges Rösten von Kupferkies, dem künstlichen Kupferstein (s. o.) oder Schwefelkupfer in Flammöfen, Auslaugen mit Wasser und Eindampfen zur Krystallisation gewonnen. Der Kupfervitriol bildet grosse blaue Krystalle, $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, ausgezeichnete Formen des triclinen Systems (Fig. 98, S. 214); vom Salz lösen sich in 100 Theilen Wasser bei $0^\circ = 32$ Theile, bei $100^\circ = 203$ Theile; in Alkohol ist es unlöslich. An trockener Luft verliert der Kupfervitriol durch Verwitterung langsam $2 \text{H}_2\text{O}$, bei $100^\circ 4 \text{H}_2\text{O}$, das fünfte Wassermolekül entweicht erst gegen 250° . Das wasserfreie Salz bildet ein weisses, hygroskopisches Pulver, das sich unter Wasseraufnahme blau färbt, weshalb es u. a. zum Nachweis kleiner Wassermengen in Alkohol oder zum vollständigen Trocknen desselben dient. Kupfervitriollösung findet in der Galvanoplastik ausgedehnte Verwendung.

Mit den Alkalisulfaten liefert der Kupfervitriol monocline Doppelsalze, wie z. B. Kaliumkupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, isomorph mit den analogen Magnesiasalzen.

Aus der tiefblauen, concentrirten Lösung des Kupfervitriols in überschüssigem Ammoniak scheiden sich, besonders nach Schichtung mit Weingeist, rhombische Krystalle ($\text{CuSO}_4 + 4 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) aus; bei 150° verwandeln sich dieselben in ein grünes Pulver $\text{CuSO}_4 + 2 \text{NH}_3$



Phosphate und Arseniate des Kupfers finden sich in der Natur; auch Kupfersilicat, $\text{CuSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, kommt als Diopas in grünen hexagonalen Krystallen vor.

Schwefelverbindungen des Kupfers.

Kupfersulfür, Cuprosulfid, Cu_2S , bildet den in sechsseitigen rhombischen, glänzenden, bleigrauen Tafeln krystallisirenden Kupferglanz. Es entsteht künstlich beim Verbrennen des Kupfers in Schwefeldampf, sowie beim Erhitzen des Kupfersulfids bei Luftabschluss oder besser in einem Wasserstoffstrom. Kupfersulfür ist dimorph, denn das in höherer Temperatur geschmolzene Sulfür erstarrt beim langsamen Erkalten zu regulären Krystallen. Mit Eisensesquisulfid vereinigt es sich zu den natürlichen Vorkommnissen des Kupferkieses, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ und des Buntkupfererzes, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 3 \text{Cu}_2\text{S}$ (s. o.).

Kupfersulfid, Cuprisulfid, CuS , wird durch Fällen von Kupfersalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als schwarzer, amorpher Niederschlag erhalten, der sich in feuchtem Zustande an der Luft leicht zu Kupfersulfat oxydirt, in Schwefelammonium

ein wenig, dagegen nicht in Schwefelalkalien löslich ist. Sein Vorkommen als hexagonaler Kupferindig ist ein sehr seltenes.

Ein Kupfernitrid, Cu_6N_3 , erhält man aus gefälltem Kupferoxyd und Ammoniak bei 250° . Kupferphosphid, Cu_6P_3 , aus PH_3 und Cu_2Cl_2 , oder aus Kupfer und Phosphor bei Rothglut, als silberweisse bis graue, metallglänzende spröde Masse; ein Phosphid, Cu_3P_2 , aus PH_3 und CuCl_2 als grauschwarzes, metallisches Product; u. s. w. Ebenso kennt man mehrere Arsenide, die theils als Mineralien auftreten, theils künstlich darstellbar sind.

Die tiefblaue Lösung der Kupferoxydverbindungen in überschüssigem Ammoniak, der mit Ferrocyankalium in saurer Lösung entstehende Niederschlag von Ferrocyankupfer sind leicht erhältliche und empfindliche Reactionen, welche das Vorhandensein des Kupfers anzeigen. Die Kupferverbindungen liefern, mit Soda und reducirendem Cyankalium auf einer Kohle erhitzt, kupferrothe Metallfitter, von denen man die kleinsten Spuren durch Schlämmen der geschmolzenen Masse im Achatmörser mit Wasser auffinden kann. Zur Trennung des Kupfers von anderen Metallen fällt man zunächst in saurer Lösung das Sulfid aus, löst in Salpetersäure, schlägt Silber mit Salzsäure, Blei mit Schwefelsäure, Wismuth durch Ammoniak nieder und scheidet zuletzt noch, wenn nöthig, das Kupfer vom Cadmium, indem man das letztere in der mit Cyankalium versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung führt man das Kupfer in Metall, Oxyd oder Sulfür über.

33. Silber.

$\text{Ag} = 107.93.$

Das Silber, welches in der Natur häufig gediegen in regulären Krystallformen vorkommt, gehört zu den am längsten bekannten Metallen (alte Münzen und Geräthe); in älteren Sprachen deutet seine Bezeichnung auf die schöne weisse Farbe, so besonders in der griechischen ($\alpha\rho\gamma\acute{o}\varsigma$ weiss; $\alpha\rho\gamma\upsilon\rho\acute{o}\varsigma$ Silber, lat. argentum). In Form von Erzen findet man das Silber theils mit Schwefel (oder Tellur) oder anderen Sulfiden vereinigt, theils mit Arsen, Antimon, Quecksilber u. s. w.; die wichtigsten mineralischen Vorkommnisse des nicht gediegenen Silbers sind: Silberglanz, Ag_2S , Kupfersilberglanz, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$, dunkles Rothgültigerz, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$, Schwarzgültigerz, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{Ag}_2\text{S}$, Polybasit, $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 9\text{Ag}_2\text{S}$ mit Kupfer- und Antimongehalt, Hornsilber AgCl . Auch im Meerwasser findet sich das Silber in Lösung.

Die Alten gewannen das Silber aus seinen Erzen, indem sie es mit Blei auszogen und dann von letzterem schieden, eine Methode, zu der man wohl durch die Verarbeitung des silberhaltigen Bleiglanzes geführt wurde. Dieses Verfahren auf trockenem Wege wendet man noch jetzt in Europa an; am leichtesten wird das Silber aus seinen Erzen durch Zusammenschmelzen mit Blei oder Bleioxyd frei gemacht, indem das Edelmetall in seinen Verbindungen durch Blei ersetzt ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{Pb} = \text{PbS} + 2\text{Ag}$) und von dem Bleiüberschuss unter Bildung von silberhaltigem „Werkblei“ aufgenommen wird; man kann aber auch die Silbererze oder silberhaltigen Hüttenproducte unter Zuschlag von Bleierzen denjenigen Schmelzmethoden unterwerfen, welche zur Gewinnung des Bleis dienen, wobei man gleichfalls „Werkblei“ erhält. Aus letzterem, wie es namentlich aus silberhaltigem Bleiglanz resultirt, lässt sich Silber in verschiedenartiger Weise gewinnen:

durch die „Treibarbeit“, indem man das Werkblei in einem Gebläseflamofen in einem oxydierenden Luftstrom bei allmählich gesteigerter Temperatur solange schmilzt, bis alles Blei in Bleiglätte übergegangen ist, die sich über dem Metall ansammelt und abfließt, so dass schliesslich reines Silber zurückbleibt. Sehr silberarmes Werkblei wird vor dem Abtreiben „pattinsonirt“, indem man es in eisernen Kesseln schmilzt und langsam erkalten lässt, wobei zuerst fast silberfreies Blei auskrystallisirt, das man von der leichter schmelzbaren und daher länger flüssig bleibenden Silberbleilegirung unschwer trennen kann. Das an anderen Orten übliche „Parkesiren“ erfordert weniger reines Blei als das vorgenannte Verfahren und beruht darauf, dass man dem geschmolzenen Werkblei bei einer den Schmelzpunkt des Zinks wenig übersteigenden Temperatur Zink unter Umrühren zufügt, worauf das letztere sich mit allem Silber und etwas Blei zu einem bei der langsamen Abkühlung an die Oberfläche steigenden, leicht abhebbaren Schaume vereinigt, welcher der Treibarbeit unterworfen wird.

Ein zweites Verfahren der Silbergewinnung begründet sich darauf, dass das Quecksilber sich leicht mit metallischem Silber vereinigt, oder auch dasselbe aus mehreren seiner Verbindungen (Ag_2S , AgCl) aufnimmt, indem flüssiges Silberamalgam entsteht. In der Praxis sucht man meistens die verschiedenen Silbererze durch Rösten mit Chlornatrium in Chlorsilber umzuwandeln; man zerlegt das Chlorsilber hierauf durch Eisen ($2\text{AgCl} + \text{Fe} = 2\text{Ag} + \text{FeCl}_2$) und fügt schliesslich Quecksilber zu. In Ländern, wo das Brennmaterial kostbar ist (Peru, Mexico), geschieht diese Ueberführung, indem man den fein gemahlener Erzen Kupfervitriol und Kochsalz zugibt und diese Mischung in gepflasterten Höfen durch Mauthiere etc. gründlich durchtreten lässt; durch das zunächst entstandene Kupferchlorid erhält man Chlorsilber, das schliesslich durch die erforderliche Quecksilbermenge in die Form des leicht abtrennbaren Silberamalgams gebracht wird. Erhitzt man das Silberamalgam in Retortenöfen, so destillirt das Quecksilber ab, und metallisches Silber bleibt zurück.

Zur Silbergewinnung auf nassem Wege führt man gewöhnlich das Metall in Chlorsilber oder Silbersulfat über, löst ersteres in Kochsalzlösung, letzteres in Wasser, und schlägt das Silber aus diesen Lösungen durch metallisches Kupfer nieder. Je nach der Beschaffenheit der Silbererze verfährt man auch noch nach mehreren anderen, weniger wichtigen Methoden, welche indessen stets ein nur annähernd reines Metall liefern.

Die Weltproduction an Silber (1880 ca. $2\frac{1}{4}$ Mill. *kg*) stieg 1894 auf 5·2 Mill. *kg*; hiervon producirten die Vereinigten Staaten 1·5 Mill., Mexico 1·4 Mill., Bolivia 0·7 Mill., Australien 0·6 Mill., Deutschland und Oesterreich zusammen gegen 0·3 Mill. *kg*.

Chemisch reines Silber wird erhalten, wenn man reines Chlorsilber AgCl mit Natriumcarbonat schmilzt oder durch Erwärmen mit Natronlauge unter langsamem Zusatz von Traubenzucker reducirt; man kann auch kalt gefälltes Chlorsilber unter Wasser mit metallischem Zink oder Eisen in Berührung bringen, welche ihm das Chlor entziehen.

Das Silber ist ein rein weisses Metall vom spec. Gew. 10·5, bei rauher Oberfläche glanzlos, aber höchst politurfähig; es leitet Wärme und Elektrizität besser wie alle anderen Metalle, ist weich und sehr dehnbar. Das gediegene Silber findet sich oft in kleinen, regulären Krystallen, besonders Würfeln oder Octaedern, die einseitig verkürzt oder verlängert sind; auch als Hüttenproduct hat man Octaeder erhalten. Zu sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen oder aus seiner ammoniakalischen Lösung durch reducirende organische Substanzen als dünne, am Glas anhaftende Schicht (Silberspiegel) ausgeschieden, lässt das Silber blaues Licht durch. Es schmilzt bei 954° unter Volumverringern (wie das Wasser) und lässt sich bei Weissglühhitze (durch das Knallgasgebläse) unter Bildung blauschwarzen Dampfs destilliren. Luft, Sauerstoff und

Wasser greifen das Silber weder in der Kälte noch in der Hitze an, in Ozon überzieht sich Silber jedoch mit einer dünnen Haut von Superoxyd. Geschmolzenes Silber absorbiert an der Luft sein 20faches Volum Sauerstoff, welcher beim Erstarren wieder entweicht. In einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Atmosphäre bedeckt sich das Silber mit Schwefelsilber. Das beste Lösungsmittel des Metalls ist verdünnte Salpetersäure, mit welcher Silbernitrat AgNO_3 entsteht; auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst sich Silber zu Silbersulfat, von Salzsäure wird es dagegen selbst in der Hitze kaum angegriffen. Gegen Schmelzen des Kalihydrat ist es sehr beständig, weshalb man für Kalischmelzen oft Silberschaalen benutzt.

Chemisch reines Silber wird (seiner Weichheit wegen) fast nur für chemische Apparate (Schaalen etc.) benutzt; es dient für die Darstellung von Silbersalzen; ferner zum Ueberziehen anderer Metalle mit einer Silberschicht. Dieses Versilbern lässt sich auf verschiedenerlei Art bewerkstelligen. Kupferblech oder Draht kann man mit Silberplattiren, wenn man die beiden Metalle, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln zusammenwalzt. Im Feuer versilbert man, indem man das betreffende Metall mit Silberamalgam bestreicht und das Quecksilber durch Ausglühen entfernt. Neuerdings bringt man meistens die galvanische Versilberung in Anwendung, indem man aus einer Lösung von Kaliumsilbercyanid AgCN.KCN durch den galvanischen Strom das Silber auf der negativen Elektrode niederschlägt; welch' letztere dann aus dem zu versilbernden Gegenstände gebildet wird. — Gleichmässige Metallspiegel auf Glas erhält man wie erwähnt dadurch, dass man das Metall aus seiner ammoniakalischen Lösung durch organische Reductionsmittel, wie Milch- oder Traubenzucker niederschlägt.

Das Silber legirt sich nicht nur mit Blei, Zink und Quecksilber, was für seine Gewinnung (s. o.) von Bedeutung ist, sondern bildet auch Legirungen mit anderen Metallen, wie Zinn, Gold, Kupfer u. s. w., die von grosser praktischer Bedeutung sind. Man legirt das Silber für die Verarbeitung zu Münzen, Geräthen u. s. w. fast stets mit Kupfer, weil die röthlichen Silberkupferlegirungen härter, klingender und zäher sind, wie das reine Metall. Setzt man reines Silber = 1000, so wird der „Feingehalt“ seiner Kupferlegirungen in Tausendsteln angegeben, indem beispielsweise eine solche mit 10 Proc. Kupfer den Feingehalt 0.900 hat; es ist das die Zusammensetzung vieler Silbermünzen; völlig homogen scheint von diesen Legirungen freilich nur die zu sein, welche nach dem Verhältnisse Ag_6Cu_4 zusammengesetzt ist.

Sauerstoffverbindungen des Silbers.

Das Silber hat drei Oxydationsstufen, von denen jedoch nur diejenige Ag_2O entsprechende Salze liefert.

Silbersuboxyd, Silberquadrantoxyd, Ag_4O , wird anscheinend durch Reduction von citronensaurem Silber (und anderen Silbersalzen) im Wasserstoffstrom bei 100° erhalten, und bildet ein schwarzes, leicht Sauerstoff abgebendes Pulver.

Silberoxyd, Ag_2O . Das „Silberoxyd“ ist das salzbildende Oxyd des Silbers, dessen Salze mit den Kupferoxydul- oder Cuprosalzen, wie Cu_2Cl_2 , Kupferchlortür, grosse Aehnlichkeit haben und demnach eigent-

lich als „Silberoxydulsalze“ zu bezeichnen wären. Silberoxyd Ag_2O fällt als amorphes, dunkelbraunes Pulver aus auf den Zusatz von Alkalilauge oder Barytwasser zu der Lösung eines Silbersalzes und zersetzt sich nach dem Trocknen bei etwa 250° in Metall und Sauerstoff. In Wasser ist es nicht ganz unlöslich und erteilt demselben alkalische, das rothe Lakmuspapier bläuende Reaction; wodurch das Silber an die Alkalimetalle erinnert. Diesem Verhalten entspricht auch die neutrale Reaction der Silbersalze, während die meisten übrigen Metallsalze sauer reagiren. Ein den Alkalioxydhydraten entsprechendes Silberoxydhydrat ist nicht bekannt, ganz ähnlich denselben reagirt jedoch frisch gefälltes, feuchtes Silberoxyd. Dieses letztere ist in Ammoniak leicht löslich, indem sich eine höchst explosive schwarze Verbindung, das beim Verdunsten in schwarzen Krystallen anschliessende Knallsilber $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$, bildet.

Silberdioxyd oder -peroxyd, Ag_2O_2 , bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf Silber oder Silberoxyd; leitet man den galvanischen Strom vermittelst Platinelektroden durch mässig concentrirte Silbernitratlösung, so erhält man das Peroxyd am positiven Pol in schwarzen, glänzenden, mitunter prismenartig an einander gereihten Octaedern. Schon wenig oberhalb 100° zersetzt es sich in Sauerstoff und Silberoxyd.

Halogenverbindungen des Silbers.

Mit den Halogenen vereinigt sich das Silber leicht direct.

Silberchlorid, Chlorsilber, AgCl . Das natürlich vorkommende Hornsilber, AgCl , krystallisirt in regulären Formen. Aus Silbersalzlösungen scheidet sich Chlorsilber nach Zusatz von Salzsäure oder einem löslichen Chlorid als weisser, käsiger Niederschlag vom spec. Gew. 5.5 aus, der bei 450° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten unter starker Ausdehnung zu einer zähen, farblosen Masse erstarrt. In Wasser und verdünnten Säuren löst sich das Chlorsilber gar nicht, etwas in concentrirten Alkalichloridlösungen und sehr leicht in Ammoniak, Cyankalium und Natriumhyposulfit unter Bildung leicht löslicher Doppelverbindungen. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhält man das Chlorsilber in grossen, glänzenden Octaedern. Trockenes Chlorsilber absorbirt Ammoniakgas; die entstehende Verbindung $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ gibt das Gas schon sehr leicht wieder ab, was man zur Darstellung reinen flüssigen Ammoniaks (S. 63) benutzen kann. — Das frisch gefällte Chlorsilber ist weiss, färbt sich jedoch am Lichte unter Zersetzung rasch violett und zuletzt schwarz; ähnlich verhalten sich auch die anderen Halogenverbindungen des Silbers, auf deren Lichtempfindlichkeit bekanntlich die Photographie beruht; s. w.

Silberbromid, Bromsilber, AgBr . Wird wie das Chlorid aus Silberlösungen dargestellt und gleicht demselben fast durchweg, indem es sich nur durch seine schwach gelbliche Farbe und seine Schwerlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet. Beim Erhitzen in Chlorgas geht es in das Chlorid über, indem Brom entweicht (vgl. S. 165).

Silberjodid, Jodsilber, AgJ . Bildet einen dem vorstehenden sehr ähnlichen, jedoch hellgelben und in wässrigem Ammoniak fast nicht löslichen Niederschlag. Aus einer Lösung in concentrirter Jodwasser-

stoffsäure (die man direct aus Silber erhalten kann), setzt sich Jodsilber in blassgelben, hexagonalen Prismen ab, die sich bei 146° plötzlich unter starker Wärmeentbindung in dunkelgelbe reguläre Krystalle umwandeln, welche beim Erkalten jedoch in die erstere Form zurückgehen.

Die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze versetzt dieselben, auch wenn sie nur einen Moment belichtet wurden, in einen Zustand, in dem sie leicht von gewissen Substanzen zu Metall reducirt werden. In der Photographie benutzt man dieses Verhalten, indem man Glasplatten mit einer Collodiumschicht, in der sich lösliche Jodide oder Bromide befinden, überzieht und hierauf bei Lichtabschluss in eine Silbernitratlösung eintaucht; derart bedeckt sich die Platte mit den lichtempfindlichen Silberhalogeniden. Wirft man nun in der Camera vermittelst einer Linse auch nur sehr kurze Zeit das aufzunehmende Bild auf die Oberfläche der präparirten Platte, so lässt sich das Bild, ohne direct sichtbar zu werden, doch nachträglich „entwickeln“, wenn man die exponirt gewesene Platte mit Lösungen von Eisenvitriol, Pyrogallussäure u. dgl. übergiesst: an den Stellen der stärkeren Belichtung wird mehr Silber reducirt, als an den anderen, und an den völlig dunkel gebliebenen gar keines. Wäscht man dann das unangegriffen gebliebene Halogensilber mit Cyankaliumlösung oder mit Natriumthiosulfat aus („fixiren“), so erhält man ein „Negativ“. Auf diesem ist für die hellen Partien des Bildes fein vertheiltes, grauschwarzes Silber ausgeschieden, für die dunklen dagegen nichts. Legt man unter die negative Platte nun wie oben präparirtes, lichtempfindliches Silberpapier, und setzt dasselbe andauernd dem Licht aus, so wird es unter den durchsichtigen Stellen des Negativs mehr oder weniger durch Reduction zu Silber geschwärzt und nachdem man auch aus dem Papier in einem Natriumthiosulfatbade das unveränderte Halogensilber ausgewaschen, resultirt das lichtbeständige „Positiv“ (Photographie).

Interessant und wichtig ist, dass nicht alle Farben des Spectrums in gleicher Weise chemisch wirksam sind; am meisten ist dieses der Fall für die violetten und blauen Strahlen, am wenigsten für die gelben und rothen. In Folge dessen erscheinen auf einem gewöhnlichen Silberpositiv hellgelb und hellroth als dunkelgrau oder schwarz, während umgekehrt dunkelblau oder violett fast weiss werden.

Fluorsilber, AgFl . Eine in Wasser leicht lösliche, hellgelbe, hornähnliche Masse.

Silbercyanid, Cyansilber, AgCN , wird aus gelösten Silbersalzen durch Blausäure oder Alkalicyanide als weisser, käsiger, dem Chlorsilber durchaus ähnlicher, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag abgeschieden. Am Licht schwärzt sich das Cyansilber nicht, durch Salzsäure wird es unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Mit Ammoniak vereinigt es sich unter Bildung von löslichem $\text{AgCN} \cdot \text{NH}_3$, monoclinen Tafeln, die leicht NH_3 verlieren. In Cyankalium löst es sich als Cyansilbercyankalium oder Kaliumsilbercyanid, $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$, reguläre Octaeder, im 4-fachen Gewichte Wasser löslich, das bei der galvanoplastischen Versilberung Verwendung findet (s. o. S. 359).

Salze des Silbers mit Oxysäuren.

Silbernitrat, salpetersaures Silber, AgNO_3 . Wird durch Auflösen von reinem Silber in mässig verdünnter Salpetersäure dargestellt, und in Krystallen oder in Stangenform („Höllenstein“) in den Handel gebracht. Es bildet farblose, rhombische, mit Kaliumnitrat isomorphe Tafeln vom specif. Gew. 4.3, schmilzt bei ca. 200° und erstarrt zu einer faserig krystallinischen Masse. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich im halben Gewichte Wasser, oder im vierfachen Gewichte siedenden Alkohols auf. Die Lösung reagirt neutral; nach Ammoniakzusatz und Eindunsten erhält man ziemlich beständige rhombische Krystalle, $\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3$. Nur völlig reines Silbernitrat ist lichtbeständig. Wie die übrigen löslichen Silbersalze besitzt es einen sehr unangenehmen, metallischen Geschmack und ist giftig; häufigen Gebrauch macht man von seinen stark ätzenden Eigenschaften. Neben der Anwendung für die Photographie ist von Bedeutung auch diejenige in der analytischen Chemie.

Silbernitrit, AgNO_2 . Fällt durch Kaliumnitrit (5 Theile) aus der concentrirten Lösung des vorigen Salzes (8 Theile) aus. In Wasser schwerlösliche, schon bei 100° zersetzliche Nadeln. Vermischt man eine wässrige Lösung von Silbernitrit mit einer solchen von Hydrazinsulfat, dann bildet sich unter Wasseraustritt ($\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2\text{NH} = \text{N}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$) das unlösliche und explodirbare Stickstoffsilber N_3Ag (vgl. S. 68).

Silbercarbonat, Ag_2CO_3 , blassgelber, lichtempfindlicher Niederschlag. Verliert CO_2 bei 200° und hinterlässt zuletzt metallisches Ag.

Silberphosphat, Ag_3PO_4 , gelb und amorph, in Wasser nicht, in NH_3 und NO_3H leicht löslich.

Silbersulfat, Ag_2SO_4 . Durch Auflösen von Silber in concentrirter, oder von Silbercarbonat in verdünnter Schwefelsäure, oder auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer concentrirten Silbernitratlösung. Kleine glänzende, rhombische Krystalle, die sich erst in ca. 200 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen. Von Schwefelsäure wird es leicht aufgenommen unter Bildung eines sauren Sulfats HAgSO_4 ; mit Schwefelsäureanhydrid gibt es eine krystallinische Masse $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Schwefelsilber.

Silbersulfid, Ag_2S , findet sich regular krystallisirend als Silberglanz vom spec. Gew. 7.3 und wird durch Schwefelwasserstoff aus Silberlösungen als schwarzbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, der sich nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in heisser concentrirter Salpetersäure auflöst.

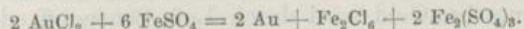
Die qualitative Nachweisung und quantitative Bestimmung des Silbers gelingt leicht mittelst des sehr charakteristischen Chlorsilbers, das in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak leicht löslich ist und sich am Lichte schwärzt. Mitunter wägt man es auch als metallisches Silber, Schwefelsilber oder Cyansilber. Silber lässt sich in Lösungen sehr bequem auch volumetrisch mit Hilfe eingestellter Lösungen von Salzsäure, Chlornatrium oder Rhodankalium messen.

34. Gold.

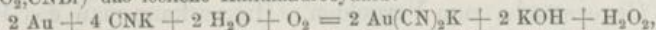
Au = 197.2.

Das Gold (aurum) tritt fast stets gediegen auf und in Folge dessen machten sein lebhafter Glanz, seine schöne Farbe und die Leichtigkeit seiner Bearbeitung es in sehr früher Zeit bekannt und hochgeschätzt. Es findet sich in Formen des regulären Systems, meistens verzerrt und undeutlich und immer mit mehr oder weniger Silber (von 1 bis 40 Proc.) legirt. Entweder ist das Gold in Adern noch auf seiner ursprünglichen Lagerstätte in Quarzgängen und einigen älteren Gesteinen eingesprengt, oder es sammelt sich in den durch Verwitterung solcher goldführenden Felsgesteine gebildeten aufgeschwemmten Schichten und sehr allgemein in kleinen Mengen im Flusssande. Trotz seiner grossen Verbreitung (der Goldgehalt des Oceans beträgt nach neueren Versuchen etwa 65 mgr auf 1 cbm, und sonach insgesamt etwa 100 Mill. t), begegnet man ihm jedoch nur an einzelnen Stellen in grösserer Menge. Seltener trifft man das Gold als Amalgam an oder in Verbindung namentlich mit Tellur als Schrifterz $(\text{Au, Ag})_2\text{Te}_3$, Calaverit AuTe_2 , Blättererz (Nagyagit) $(\text{Pb, Au})_2(\text{Te, S, Sb})_3$, Wismuthgold Au_2Bi u. s. w.

In Europa findet man es besonders in Deutschland (1894 wurden producirt 3315 kg) und in Ungarn und Siebenbürgen (jährlich 2–3000 kg); sehr beträchtliche Mengen des Edelmetalls (1894: 41000 kg) producirt das östliche Granitgebirge des Ural und dessen Alluvialterrain. Obenan in Bezug auf Goldproduction stehen die Vereinigten Staaten, seitdem 1848 in Californien Gold (1894: 60.000 kg) entdeckt wurde und Australien (1851) nebst Neuseeland (1894: 65.000 kg). Insgesamt werden neuerdings jährlich über 200.000 kg Gold im Werthe von etwa 600 Mill. Mark oder 30 Mill. Pfd. St. gewonnen. Dabei wendet man je nach der Art des Vorkommens entweder rein mechanische Operationen an (Schlämmprocess), oder man bringt daneben, mitunter sogar ausschliesslich, chemische Prozesse zur Anwendung. Wäscht man den goldführenden Sand mit Wasser, oder richtét man aus hochgelegenen Reservoirs kommendes Wasser in kräftigen Strahlen gegen das goldführende Alluvialterrain, so werden alle specifisch leichteren Substanzen vom Wasser weggeschwemmt und das sehr schwere Gold sammelt sich am Boden der Waschtröge oder Canäle an. Um das Gold aus Quarzgängen und anderen Gesteinen zu isoliren, pulvert man dieselben und zieht das Metall mit Quecksilber aus (Amalgamation); erhitzt man das Amalgam in eisernen Retorten, so destillirt das flüchtige Quecksilber über und Gold bleibt zurück, welches man umschmilzt und in eiserne Formen giesst. Goldführende Erze (Eisenkiese etc.) werden geröstet, mit Wasser befeuchtet und mit Chlor behandelt, wodurch lösliches Goldchlorid entsteht; man laugt mit Wasser aus, schlägt das Gold durch reducirenden Eisenvitriol nieder und schmilzt es schliesslich mit Borax um.



Die seit 1885 in Transvaal aufgefundenen Golderze (1894: 75.000 kg im Werth von etwa 225 Mill. Mark), werden zunächst mit Quecksilber, sodann mit Chlor behandelt, worauf man seit 1891 schliesslich in cementirten Gruben das nicht amalgamirbare Gold, nach dem Arthur-Forrest-Verfahren mit einer verdünnten Lösung von Cyankalium extrahirt. Hierbei bildet sich unter Mitwirkung von Luftsauerstoff oder Oxydationsmitteln $(\text{MnO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{CNBr})$ das lösliche Kaliumaurocyanid:

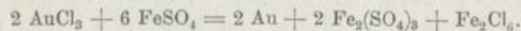


wobei die Hälfte des Luftsauerstoffs activirt wird und Wasserstoffsperoxyd bildet, das

im weiteren Verlauf des Processes Gold ohne Luftzutritt in Lösung bringt. Ein grosser Theil des CNK gibt dabei mit Sauerstoff CONK, wird durch das CO₂ der Luft in Blausäure CNH umgesetzt, oder von den Sulfiden des Eisens, Kupfers etc. verbraucht. Aus der goldhaltigen Cyanidlauge fällt man das Edelmetall durch Zinkspähne wieder aus: $2 \text{Au}(\text{CN})_2\text{K} + \text{Zn} = \text{Zn}(\text{CN})_4\text{K}_2 + 2 \text{Au}$, wobei aber ebenfalls erhebliche Zinkmengen verloren gehen. Es fehlt nicht an Vorschlägen zur Verbesserung dieses werthvollen Verfahrens.

Ein fünftes grosses Vorkommen, arktische Goldlager von ausserordentlichem Reichtum, erregt seit dem Sommer 1897 die Aufmerksamkeit: im nordwestlichen Canada und den Grenzdistricten von Alaska, im Thale des Klondyke (Hirschfluss) und bei dessen Mündung in den 3000 engl. Meilen langen Jukonfluss findet sich das Gold im Alluvium der Flüsse und im Gestein.

Um das natürliche Gold von dem stets beigemengten Silber und Kupfer zu befreien, zieht man die letzteren durch Erhitzen mit Salpetersäure aus. Die Scheidung der Metalle ist jedoch nur dann vollständig, wenn auf 1 Gewichtstheil Gold 2 bis 3 Theile Silber zugegen sind. Silberarme Goldlegirungen werden deshalb, bevor man sie einer solchen Behandlung unterwirft, mit soviel Silber zusammengeschmolzen, dass der Silbergehalt etwa 75 Proc. beträgt; von diesem Verhältnisse hat man die Scheidung auch als solche durch die Quart oder Quartation bezeichnet; jedoch sind noch andere Proportionen zur Isolirung des Goldes wohl geeignet. — Auch durch „Affination“, Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, kann man das Silber und Kupfer ausziehen, während das Gold unangegriffen zurückbleibt. — Behandelt man das Rohgold mit Königswasser, so geht das Silber in unlösliches Chlorsilber über, während das Gold als Chlorgold AuCl₃ gelöst und aus der Lösung durch Eisenvitriol wieder abgeschieden wird:



Mitunter führt man das Gold nach dem Rösten der Erze durch Chlor in Chlorid über. Sehr reines Gold erhält man ferner bisweilen mit Hilfe der Elektrolyse, indem man das Gold aus den obigen Doppelcyanidlösungen auf Bleiplatten, die als Kathoden dienen, niederschlägt. Goldsilberlegirungen hängt man als Anoden in ein Bad von verdünnter Silbernitratlösung; an die aus Silberplatten bestehenden Kathoden wandert dann reines Silber, während das Gold beim Zerfall der Anoden zu Boden sinkt.

Das reine, bisweilen sich auch in gut ausgebildeten regulären Octaedern oder Dodekaedern findende Gold ist kaum härter als Blei und unter allen Metallen das dehnbarste. Von den luftbeständigen reinen Metallen ist das Gold das einzige mit gelber Oberflächenfarbe. Das äusserst dünne Blattgold, wie man es durch Auswalzen und Ausschlagen des Goldes erhält (2 Gramm Gold auf 1 Quadratmeter) lässt das Licht mit blaugrüner Farbe durch. Aehnlich verhält sich das aus einer verdünnten Lösung ausgefällte Gold. Bei 17·5° ist Gold 19·33mal schwerer als Wasser von gleicher Temperatur. Die Elektrizität und Wärme leitet es sehr gut, obwohl weniger, als das Silber. Es schmilzt unter starker Ausdehnung bei etwa 1060° zu einer blaugrünen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten wieder sehr stark zusammenzieht und daher nicht zum Giessen geeignet ist. Gold wird durch Luft, Sauerstoff oder Wasser bei keinem Wärmegrade angegriffen, wohl aber durch die Alkalien und ihre Nitrate. Das Gold ist in den genannten Säuren unlöslich; in Chlorwasser oder Königswasser, welches von dieser Fähigkeit seinen Namen hat, löst es sich dagegen mit Leichtigkeit zu Chlorgold auf.

Eine wichtige Verwendung des Goldes ist die zum Ueberziehen anderer Gegenstände, zum Vergolden. Hierzu kann man das Blattgold, oder auch Goldamalgam benutzen; am häufigsten jedoch bedient man

sich der Vergoldung auf galvanischem Wege, indem man das Doppelsalt $\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$ durch den galvanischen Strom zerlegt.

Die Goldlegirungen sind meistens fester und härter, als das reine, weiche und sich daher rasch abnutzende Metall, obwohl weit weniger dehnbar als dieses. Am wichtigsten sind diejenigen mit Kupfer und Silber, welche zur Herstellung von Goldmünzen und Schmuckwaaren dienen. Beispielsweise enthalten deutsche, französische, belgische und nordamerikanische Goldmünzen 90 Proc. Gold und 10 Proc. Kupfer, österreichische Ducaten 98·6 Proc. Gold und 1·4 Proc. Kupfer. Hochgelbes Gold enthält viel Silber, hochrothes viel Kupfer.

Sauerstoffverbindungen des Goldes.

Goldoxydul, Au_2O , entsteht unrein bei der Behandlung des Goldchlorürs mit kalter, verdünnter Kalilauge als braunviolettes Pulver, das sich zwischen 200—250° vollständig in Gold und Sauerstoff zersetzt. Reines Goldoxydulhydrat AuOH erhält man als höchst fein zertheiltes, dunkelviolettes Pulver, wenn man zu einer Goldchloridlösung unter guter Kühlung schweflige Säure und hierauf verdünnte Kalilauge zufügt. Frisch gefällt ist es in kaltem Wasser mit tiefblauer Farbe löslich.

Goldoxyd, Au_2O_3 , bekommt man durch Trocknen bei 100° aus dem Oxydhydrat als dunkelgrünes, sehr leicht zersetzliches Pulver. Das Goldoxydhydrat, $\text{Au}(\text{OH})_3$, wird aus Goldchloridlösung am besten dargestellt, indem man dieselbe mit Magnesia fällt und dem Niederschlag von Goldoxyd-Magnesia die letztere durch Behandeln mit schwacher Salpetersäure entzieht. Es erscheint als meistens gelbrothes bis braunes Pulver, das eine schwache Base ist, andererseits aber auch saure Eigenschaften besitzt, indem es sich in Alkalien leicht zu goldsauren Salzen oder Auraten löst: Kaliumaurat, $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche und alkalisch reagirende Nadeln, deren wässrige Lösung mit vielen Metallsalzen Fällungen der betreffenden Aurate gibt. Durch Uebergiessen des Oxydhydrats mit Ammoniak oder Fällen des Goldchlorids mit demselben erhält man Knallgold, $\text{AuNH} \cdot \text{NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, eine in trockenem Zustande äusserst heftig explodirende Substanz.

Halogenverbindungen des Goldes.

Goldchlorür, AuCl , bildet sich beim Erhitzen des Goldchlorids auf 185° als gelblichweisses Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich damit jedoch in der Kälte langsam, in der Wärme rasch in Goldchlorid AuCl_3 und Au zerlegt. Für sich stärker erhitzt, verliert es alles Chlor.

Goldchlorid, AuCl_3 , erhält man durch Auflösen des Goldes in Königswasser, und in neutraler Lösung beim Zersetzen des Chlorürs mit Wasser. Es bildet grosse, braunrothe, zerfliessliche Krystalle. Beim Eindampfen der verdünnten Lösung zersetzt es sich theilweise unter Bildung von Chlorür. Dampft man das Goldchlorid mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure ein, so krystallisiren lange, gelbe Nadeln von Chlorwasserstoffgoldchlorid AuCl_4H , welches als eine Säure auf-

gefasst werden kann; entsprechende Salze, wie Ammoniumgoldchlorid $\text{AuCl}_3 \cdot \text{ClNH}_4$, entstehen durch directe Vereinigung der Componenten.

Die übrigen Halogenverbindungen des Goldes sind noch unbeständiger als die vorstehenden; beim Erhitzen gehen alle sehr leicht in metallisches Gold über.

Goldbromür, AuBr , graue in Wasser unlösliche Masse; Goldbromid, AuBr_3 , dunkelrothe Salzmasse; Goldjodür AuJ , citronengelbes, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzendes Pulver; Goldjodid, AuJ_3 , sehr unbeständige Verbindung, beständiger in Doppelsalzform mit Alkalijodiden z. B. als Kaliumgoldjodid AuJ_4K , glänzende, schwarze Prismen, durch Wasser zersetzlich.

Goldcyanür, Cyangold, AuCN . Gelbes Krystallpulver, nicht löslich in Wasser, Alkohol oder Aether. Von Säuren wird es kaum angegriffen, selbst Königswasser wirkt nur allmählich ein. Natriumhyposulfit, sowie heisses wässriges Ammoniak lösen es; ebenso Alkalicyanide, z. B. als Kalium-Aurocyanid $\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$, rhombische Octaeder, das namentlich bei der Goldgewinnung durch das Cyankaliumverfahren (s. o.) entsteht und dessen Lösung zum galvanischen Vergolden dient. Auricyanwasserstoff, $\text{Au}(\text{CN})_2\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$, grosse, farblose, an der Luft beständige, leicht lösliche Tafeln; einbasische Säure.

Von Sauerstoffsäuren wird das Gold nicht gelöst und lassen sich einfache Salze desselben mit solchen Säuren auch auf Umwegen nicht darstellen. Man kennt nur einige sich vom Goldoxydul ableitende, complicirtere Doppelsalze der schwefligen und unterschwefligen Säure z. B. $\text{Au}_2\text{SO}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, rother Niederschlag; $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, farblose Krystallnadeln, in Wasser löslich, scheidet mit Eisenvitriol oder Oxalsäure kein Gold ab.

Wie zum Sauerstoff, hat das Gold auch zum Schwefel nur eine sehr geringe Verwandtschaft; eine directe Vereinigung der beiden Substanzen findet nicht statt. Die drei Sulfide Au_2S , Au_2S_3 und Au_4S_4 sind mit mehr Sicherheit in Doppelverbindungen, als für sich bekannt. Eine erwärmte Lösung von Goldchlorid wird durch Schwefelwasserstoffgas reducirt; aus einer kalten Lösung von Goldchlorid fällt jedoch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein Sulfid von nicht ganz constanter Zusammensetzung als schwarzer Niederschlag aus; in Schwefelalkalien löst sich derselbe unter Bildung von Sulfosalzen.

Mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth verbindet sich Gold beim Erhitzen zu grauen oder weissen, sehr spröden Legirungen.

Als Goldpurpur bezeichnet man den purpurfarbenen Niederschlag, welcher sich durch Zinnoxidulsalzlösung in wässrigem Goldchlorid bildet, und etwas wechselnde Zusammensetzung hat. Wahrscheinlich besteht derselbe aus höchst fein vertheiltem Golde, das sich auf Zindioxydhydrat niedergeschlagen hat; er wird zur Darstellung von Goldrubinglas und farbiger Emaille benutzt und kann auch zur Prüfung der in der Reductionsflamme am Kohlestäbchen abgesetzten Metallfitter (die man in Königswasser löst) auf Gold dienen.

Die sichere Nachweisung und Bestimmung des Goldes beruht auf seiner Fällbarkeit als Metall, auch wenn die meisten übrigen Metalle zugegen sind, durch Eisen-

vitriol, Oxalsäure, arsenige Säure u. s. w. Goldarmen Erzen entzieht man das Metall durch Chlorwasser und fällt es aus der eingedampften Lösung durch arsenige Säure; ein Goldgehalt in Silbermünzen hinterbleibt nach dem Behandeln mit Salpetersäure als schwarzes Pulver.

Zusammenstellung der Natriumgruppe.

	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter gew. Druck	Atomvolumen: Atomgewicht Specif. Gewicht
Lithium . .	7.03	0.59	180°	bei heller Rothglut	11.8
Natrium . .	23.05	0.97	97.6°	ca. 742°	23.7
Kupfer . . .	63.6	8.94	1080°	bei starker Weissglut	7.1
Silber . . .	107.93	10.5	954°	bei Weissglut	10.2
Gold	197.2	19.33	1060°	—	10.2

In den Elementen dieser Gruppe tritt der elektropositive und metallische Charakter sehr stark hervor. Schon das Anfangsglied der Reihe, das Lithium, ist ein Körper, der das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt und ein Oxyd von stark basischen Eigenschaften liefert. Noch reactionsfähiger in gleichem Sinne erweist sich das Natrium.

Dem Natrium und Lithium werden als eine Untergruppe Kupfer, Silber und Gold angereiht, doch unterscheiden sich bei manchen Analogien die letzteren Metalle von den ersteren fast noch stärker, als die Untergruppe (Zink-Cadmium-Quecksilber) vom Magnesium und Beryllium. An das Natrium erinnert das Kupfer durch seine Veränderlichkeit an feuchter Luft; die Aehnlichkeit der Verbindungen des Natriums, Kupfers und Silbers tritt auch in der gleichen Krystallform der Chloride NaCl , CuCl und AgCl hervor; isomorph sind ferner die Sulfate Na_2SO_4 und Ag_2SO_4 ; u. s. w. Andererseits stehen Cu-Ag-Au im System (S. 121) und ihrem Gesamtverhalten nach in der Mitte zwischen Zn-Cd-Hg und Co-Pd-Pt . Daher und aus den bereits früher (S. 130) dargelegten Gründen empfiehlt es sich, die speciellere Behandlung von Kupfer, Silber und Gold an diejenige des Lithiums und Natriums anzuschliessen, während die Alkalimetalle K-Rb-Cs als die elektropositivsten Körper am Ende der Einzelbesprechungen ihre natürliche Stellung finden.

Kupfer, Silber und Gold sind diejenigen Elemente von ausgesprochenstem elektropositiven und metallischen Charakter, welche diesen letzteren besonders in ihren physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck bringen: sie sind im höchsten Grade dehnbar, politurfähig und metallglänzend, und besitzen die grösste Fortpflanzungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität. Andererseits zeigen diese Metalle eine zugleich mit dem Atomgewicht wachsende Indifferenz in chemischer Beziehung, welche offenbar in engem Zusammenhang mit ihrem kleinen Atomvolumen steht, d. h. dadurch bedingt wird, dass sich die gleichartigen Atome unter einander mit grosser Energie anziehen und festhalten. Auch

im hohen specifischen Gewicht, sowie in den hohen Schmelz- und Verflüchtigungstemperaturen dieser Elemente findet dieselbe Sachlage einen weiteren Ausdruck.

Ein recht ähnliches Verhalten unter sich und in schwächerem Maasse auch mit dem Natrium besitzen die drei Metalle in denjenigen Verbindungsformen, in welchen sie einwerthig sind; ausserdem kennt man jedoch für Kupfer noch zahlreiche Verbindungen, in denen dasselbe zweiwerthig auftritt, und für das Gold auch solche, in denen es dreiwerthig ist und einen schon mehr elektronegativen, säureähnlichen Charakter aufweist.

Lösungen.

Unter einer Lösung versteht man die gleichmässige Vertheilung eines Körpers in einer Flüssigkeit, unter Bildung einer durchaus homogenen, ebenfalls flüssigen Masse. Je nachdem der gelöste Körper fest, flüssig oder gasförmig ist, spricht man von einer eigentlichen Lösung, einer Mischung, oder einer Absorption.

Die Löslichkeit einer Substanz in einer bestimmten Flüssigkeit, dem Lösungsmittel, wird durch die Gewichtsmenge oder das Volum der Substanz gegeben, welche sich unter gegebenen Bedingungen in der Flüssigkeit lösen kann. Man unterscheidet demgemäss zwischen leicht und schwer löslichen Körpern. Die Löslichkeit ist abhängig von der Natur der in Frage kommenden Substanzen, der Temperatur und dem Druck. Hat eine Flüssigkeit von irgend einem festen Körper bei einer gewissen Temperatur soviel aufgenommen, als sie vermag, dann ist die Lösung eine gesättigte, anderenfalls eine „ungesättigte“ oder „verdünnte“; kühlt man eine gesättigte Lösung auf tiefere Temperaturen ab, oder entfernt man das Lösungsmittel durch Verdunsten, so scheidet sich in der Regel der feste Körper in Krystallen aus. Beim Abkühlen verbleibt unter gewöhnlichen Bedingungen nur soviel vom Körper in Lösung, als seiner Löslichkeit bei der Abkühlungstemperatur entspricht. Bisweilen hält die Flüssigkeit aber auch mehr feste Substanz zurück: übersättigte Lösungen (S. 346.) Ebenso wie die Löslichkeit fester Körper in einer Flüssigkeit gewöhnlich an bestimmte Grenzen gebunden ist, lassen sich zwei Flüssigkeiten nicht immer in jedem beliebigen Verhältnisse (wie Alkohol und Wasser), mischen; sie können auch fast unlöslich in einander sein (wie Quecksilber und Wasser). Das wichtigste Lösungsmittel für die Chemie, wie in der Natur überhaupt, ist das Wasser.

Man hat für die praktischen Bedürfnisse der Chemie sehr wohl zwischen solchen einfachen **Lösungen** fester Substanzen in Flüssigkeiten (einem physikalischen Vorgang) und **Auflösungen** (die auf chemischen Processen beruhen) zu unterscheiden; während man im ersteren Falle die gelöste Substanz durch Entziehung des Lösungsmittels wiedergewinnen kann, ist das im letzteren nicht mehr möglich. Zucker oder Kochsalz werden von Wasser reichlich aufgenommen und verschwinden so für das Auge, krystallisiren jedoch beim Verdunsten der Lösung unverändert

wieder aus. Eisen oder Kupfer lösen sich nicht in Wasser, dagegen wird das Eisen leicht von verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff, das Kupfer von verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst; in diesen Auflösungen sind die Metalle aber keineswegs als solche gelöst, denn wenn man die Flüssigkeiten eindampft, scheiden sich die Metalle nicht wieder ab, sondern es krystallisiren Salze derselben, Eisenvitriol oder Kupferniträt aus. Die Auflösungen, welche man mit den genannten Metallen und verdünnten Säuren erhalten hat, erweisen sich somit identisch mit denjenigen, die man beim Lösen von Eisenvitriol oder Kupferniträt in reinem Wasser bekommt. Der Auflösungsprocess zerfällt thatsächlich demnach in zwei Phasen: 1. die Umwandlung des Metalls in ein Salz und 2. die Lösung des letzteren in Wasser. In ähnlicher Weise wie manche Metalle, werden auch diejenigen Silicate, welche nicht schon durch Salzsäure zersetzbar sind, vermittelst eines chemischen Processes, einer Aufschliessung auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Alkalicarbonat, andere Mineralien durch Schmelzen mit Alkalibisulfat in lösliche Form übergeführt.

Im Allgemeinen erfolgen Lösungen unter beträchtlicher Wärmeabsorption; es ist dieses namentlich der Fall für krystallisirte Salze, die sich ohne, oder mit nur unbedeutender Hydratbildung in Wasser lösen. Dabei wird für die Zerlegung der grösseren Molecularaggregate des festen Zustandes Arbeit geleistet, mithin Wärme verbraucht, und die Lösung kühlt sich mehr oder weniger stark ab. Beim raschen Auflösen von Ammoniumniträt im gleichen Gewichte Wasser sinkt die Temperatur um 27° , durch Rhodanammonium um 34° . Ersetzt man das Wasser durch Schnee oder zerstoßenes Eis, so werden letztere durch das Salz, welches mit ihnen eine Lösung zu bilden bestrebt ist, verflüssigt und der hierbei stattfindende Wärmeverbrauch erzeugt eine sehr starke Abkühlung. So erhält man durch Mischen von Kochsalz mit zwei Theilen zerstoßenen Eises eine Temperatur von -20° , aus Schnee und 2 Theilen krystallisirten Chlorcalciums -42° : „Kältemischungen“, von denen in der Praxis ein vielfacher Gebrauch gemacht wird. — Die beim Lösen verbrauchte Wärme wird beim Auskrystallisiren wieder in Freiheit gesetzt; wirft man z. B. in eine übersättigte Lösung von Glaubersalz einen Krystall, dann erstarrt das Ganze unter starker Erwärmung.

Manche Salze bilden dagegen bei der Lösung **Hydrate**, indem sie Wasser aufnehmen und bei der Abkühlung oder beim Verdunsten der Lösung sich in Verbindung mit Krystallwasser wieder abscheiden. Bringt man solche Salze mit Wasser zusammen, dann findet in Folge der Entstehung des Hydrats Wärmeentwicklung statt, die in der Regel die Wärmebindung bei der Lösung dieses Hydrats merklich übertrifft, so dass hier in Folge des Lösungsprocesses die Lösung sich erwärmt. Auf solche Weise erklärt es sich z. B., dass beim Lösen von krystallisirtem Chlorcalcium, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, bedeutende Abkühlung, beim Lösen von geglühtem Chlorcalcium CaCl_2 (in Folge von Hydratbildung) noch stärkere Erwärmung eintritt. Mitunter erkennt man die Hydratbildung auch an der Färbung; Kupfersulfat CuSO_4 bildet ein weisses Pulver, löst sich jedoch in Wasser mit blauer Färbung auf und krystallisirt aus

dieser Lösung in triklinen blauen Krystallen $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Wasserfreie Kobaltsalze sind blau, nehmen aber bei Aufnahme von Krystallwasser oder in Lösung meist rothe Färbung an.

Neben der Lösung und Hydratbildung zeigt das Wasser sehr zahlreichen Salzen gegenüber eine zerlegende Wirkung, die man seit langer Zeit als einen der Verseifung ähnlichen Process, als **hydrolytische Spaltung**, erkannt hat. Dahin gehörende Erscheinungen finden sich in allen Gruppen des periodischen Systems und schon früh beobachtete man diesen Vorgang da, wo eines der Spaltungsproducte sich ausscheidet. Man hat in dieser Richtung z. B. die Glieder der Wismuth- und Antimongruppe schon vor langer Zeit näher studirt. So wird dem leicht zersetzbaren Wismuthnitrat durch Wasser die Salpetersäure entzogen, indem Niederschläge wie $\text{Bi}(\text{OH})_3$ und $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ entstehen (S. 254). Behandelt man Antimontrichlorid mit Wasser, so erhält man, je nach Menge und Temperatur des letzteren, SbOCl , oder $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SbOCl}$ oder Sb_4O_6 , während Salzsäure in Lösung geht (S. 249 f.). Auch das Verhalten des Arsentrichlorids ist ein entsprechendes, denn dasselbe wird schliesslich durch viel Wasser in Salzsäure und schwer lösliches Arsenigsäureanhydrid zerlegt, welches letztere sich theilweise als krystallinisches Pulver am Boden absetzt: $4 \text{AsCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{As}_4\text{O}_6 + 12 \text{ClH}$ (S. 243). Durch die Einwirkung des Wassers gehen somit die Salze, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in freie Base neben freier Säure über, und es hängt lediglich von den Eigenschaften der beiden letzteren ab, in welcher Form der Vorgang zur Erscheinung kommt. Sind die Spaltungsstücke löslich, dann vollzieht sich die Einwirkung des Wassers ohne ihre Ausscheidung, wie das der Fall ist, wenn man die Chloride des nächsttieferen Gliedes der Gruppe, des Phosphors, PCl_3 oder PCl_5 , in Wasser einträgt: das Phosphorpentachlorid z. B. zerfällt dabei in gelöst bleibende Phosphorsäure und Salzsäure: $\text{PCl}_5 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5 \text{ClH}$.

Es mag nur kurz, um auch einen Blick nach der anderen Seite des periodischen Systems zu werfen, daran erinnert werden, dass Borchlorid mit Wasser leicht in Borsäure und Salzsäure zerfällt (S. 289). Aluminiumchlorid wird durch Wasser in Thonerdehydrat und Salzsäure zerlegt (S. 295). Hydrolytische Spaltungen hat man sehr oft bei höheren Temperaturen beobachtet, wenn diese das Entweichen eines der Spaltungsstücke begünstigen: versucht man z. B. krystallisirtes Magnesiumchlorid $\text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ in der Wärme zu trocknen, dann zersetzt es sich theilweise: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HCl} + \text{MgO}$ (S. 311). Eine stark eingedampfte Lösung von Zinkchlorid enthält in Folge Entweichens von Salzsäure etwas Oxyd, resp. Oxychlorid (S. 316). Sogar bei den sehr beständigen Chloralkalien hat man hydrolytische Spaltung direct nachweisen können: Chlorlithium schmilzt bei Rothglühhitze, wobei es sich etwas verflüchtigt; bei Gegenwart von Feuchtigkeit entwickelt sich dabei Salzsäure unter gleichzeitiger Bildung von etwas Hydroxyd.

Wenn man einen festen, nicht flüchtigen Körper in einer Flüssigkeit löst, wird oft ihr Erstarrungspunkt erniedrigt und ihr Siede-

punkt erhöht (es vermindert sich ihre Spannkraft). Beide Erscheinungen treten nach ganz bestimmten Gesetzen ein, analog den für die Gase bekannten Grundgesetzen (vgl. S. 54 u. 86), und man hat daraus Nutzen gezogen für die Moleculargewichtsbestimmung in Lösung befindlicher Substanzen. Es beruht dieses darauf, dass solche Gewichtsmengen gelöster Stoffe, die sich im Verhältniss der Moleculargewichte befinden und die zu demselben Volum gelöst sind, bei gleicher Temperatur oft auch gleichen Druck ausüben.

Bringt man nämlich Lösungen in Thonzellen, deren poröse Wand (durch eine künstlich darin erzeugte Membran) so beschaffen ist, dass wohl das Lösungsmittel, nicht aber der gelöste feste Körper hindurchdiffundiren kann — verschliesst diese Zellen, so dass sie nur noch mit einem Manometer (welches den im Innern der Zelle vorhandenen Druck angibt) in Verbindung stehen und taucht eine solche Zelle nunmehr in das reine Lösungsmittel ein, dann verschwindet im Innern der Zelle der Druck des Lösungsmittels auf die Wände und es bleibt nur noch derjenige der gelösten Moleküle übrig; daher beobachtet man am Manometer eine Zunahme des Drucks im Innern der Zelle, welche im Einzelfalle bis zu einem bestimmten, oft sehr beträchtlichen Werthe steigt. Wie zuerst Pfeffer (1877) entdeckte, ist nun dieser Druck (der osmotische Druck) proportional dem Gehalte der Lösung; er nimmt ferner 2) proportional der Temperatur und 3) bei vielen gelösten Substanzen im Verhältniss der Moleculargewichte zu. Hieraus sieht man, dass die Gesetze für den osmotischen Druck völlig die nämlichen sind, wie für die Gase. Nach van't Hoff ist der osmotische Druck einer Zuckerlösung ebenso gross, wie der (leicht zu berechnende) Druck wäre, den der Zucker auf die Zellenwände ausüben würde, wenn er sich als Gas in demselben Raume befinden könnte, den die Lösung einnimmt.

Auf die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels hat Raoult (1882) eine wichtige Methode zur Bestimmung von Moleculargewichten gelöster Körper begründet. Schon Blagden hatte (1788) beobachtet, dass für die Erstarrungstemperatur von Salzlösungen und ihren Gehalt an gelöster Substanz Proportionalität besteht und diese Beobachtung wurde 1861 von Rüdorff bestätigt. De Coppet stellte (1871) fest, dass für den Erstarrungspunkt bei ähnlichen Stoffen dieselbe Erniedrigung eintritt, wenn man sie im Verhältniss ihrer Moleculargewichte in Wasser löst. Löst man z. B. das Moleculargewicht einer Substanz in Grammen in Wasser zu einem Liter auf, dann sinkt der Gefrierpunkt dieser Lösung auf -1.8° (wo das Wasser gefriert). In allgemeiner Form lässt sich diese Thatsache folgendermaassen ausdrücken.

Erniedrigt sich der Erstarrungspunkt des Lösungsmittels um E, wenn in 1 Gramm desselben n Moleculargewichte der Substanz gelöst sind, so hat man $E = r \frac{n}{1}$, wobei r eine nur von der Art des Lösungsmittels abhängige Constante ist. Bestimmt man den Erstarrungspunkt einer Lösung, die p Gramm einer Substanz von unbekanntem Moleculargewicht in 1 Gramm des Lösungsmittels enthält, so hat man $n = \frac{p}{M}$, wo M das unbekannte und gesuchte Moleculargewicht der Substanz ist.

Setzt man diesen Werth für n in die erste Gleichung ein, so wird $E = \frac{rP}{Ml}$

woraus man das Moleculargewicht erhält: $M = \frac{rP}{El}$. Die Constante r wird von vorneherein durch Auflösen eines Stoffs von bekanntem Moleculargewicht in dem Lösungsmittel, und Bestimmung der Erniedrigung des Gefrierpunktes gefunden: $r = \frac{El}{n}$.

Auch die Verminderung des Dampfdrucks einer Lösung wird oft stärker, d. h. ihr Siedepunkt steigt, proportional der in Lösung gebrachten Substanzmenge. Löst man in gleichen Mengen eines Lösungsmittels Gewichtsmengen verschiedener Substanzen im Verhältniss von deren Moleculargewicht auf, so bekommt man Lösungen von gleichem Dampfdruck. Kennt man das Gewicht des Lösungsmittels, sowie dasjenige der gelösten Substanz, ferner den Siedepunkt vor und nach der Auflösung, so lässt sich mit Hilfe einer nur von der Art des Lösungsmittels abhängigen Constanten das Moleculargewicht des gelösten Körpers berechnen (Beckmann).

Die nähere Besprechung dieser sehr interessanten Methoden findet man in der „Organischen Chemie, II. Aufl. (1897), S. 34 ff.“

Von diesen einfachen Beziehungen, welche zahlreichen gelösten Stoffen zukommen, zeigen nun die verdünnten Lösungen mancher Salze, Säuren und Basen scheinbare Abweichungen, indem ihr „osmotischer Druck“ viel grösser ist, als man es nach ihrer normalen Moleculargrösse erwarten sollte; für Chlorkalium erreicht z. B. der osmotische Druck nahezu das Doppelte des normalen Betrags.

Der Gefrierpunkt einer Lösung, die man durch Auflösen eines Grammmoleculargewichts dieser Substanz zu 1 Liter hergestellt hat, liegt daher nicht bei -1.8° , sondern bei -3.6° . Berechnet man für die Mehrzahl der in Wasser gelösten Säuren, Basen und Salze aus den Gefrierpunkts- oder Dampfdruckerniedrigungen die Moleculargewichte, so gelangt man zu bedeutend kleineren Zahlen, wie sich dieselben aus Dampfdruckbestimmungen oder aus dem chemischen Verhalten ergeben.

Es lag nahe, diese Ausnahmen von der Regel in gleiche Linie mit den anormalen Dampfdrücken, welche in ähnlicher Weise zu kleine Moleculargewichte ergeben, zu stellen und wie diese letzteren, aus einem mehr oder weniger weitgehenden Zerfall der in Wasser gelösten Moleküle zu erklären. In allen den Fällen, wo eine hydrolytische Spaltung eintritt, ein Salz also durch einen grossen Wassertüberschuss zu freier Base neben freier Säure verseift wird, findet man, sobald die Spaltung eine vollständige ist, natürlich die halbe Moleculargrösse.

Zur Erklärung des Zerfalls der in wässriger Lösung mit zu grossem osmotischen Druck auftretenden Elektrolyte nimmt Arrhenius seit 1887 an, dass dieselben in genügend verdünnter Lösung durch „elektrolytische Dissociation“ bereits vollständig in ihre „Jonen“ zerfallen seien. Solche Jonen erniedrigen den Gefrierpunkt und die Dampfspannung, wie jedes andere Molekül. Diese Hypothese lässt die spaltende oder trennende Rolle, welche das Wasser bei der Lösung spielt, ausser Betracht; zur Erklärung einzelner physikalischer Punkte wurde sie zwar nicht ohne Erfolg benutzt, von den seit einem Jahrhundert herrschenden, auf dem Experiment be-

ruhenden Ansichten der Chemie weicht sie dagegen stark ab und konnte daher von ihren Vertretern nicht in befriedigenden Einklang mit denselben gebracht werden. Auch die Bemühungen, die Jonenhypothese zur Entdeckung neuer Thatsachen auf dem Gebiet der Experimentalchemie zu verwerthen, waren bisher fruchtlos.

Die Lösung einer Flüssigkeit in einer anderen, namentlich in Wasser, kommt zwar in der anorganischen Chemie nur verhältnissmässig selten in Betracht, doch gehören gerade dahin einige der praktisch wichtigsten und daher bereits ausführlicher besprochenen Fälle: Salpetersäure (S. 72), Schwefelsäure (S. 184), Ueberchlorsäure (S. 148); u. s. f. Stets spielt hier die an den betreffenden Stellen hervorgehobene Hydratbildung eine Hauptrolle beim Lösungsprocess. Dieselbe Sachlage findet man auch beim Hydrazin, das sogar erst neuesterdinge aus seinem Hydrat isolirt werden konnte (S. 67). In einer Reihe anderer Fälle wirkt das Wasser auf anorganische Flüssigkeiten nur so lösend, dass eine hydrolytische Spaltung der eigentlichen Lösung vorhergeht. Derart lösen sich Substanzen wie Chlorschwefel, Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid nur unter Zersetzung in Wasser auf; ebenso solche flüssige oder tiefschmelzende Körper, die man in der Regel als einfache oder gemischte Säureanhydride bezeichnet, wie Chlormonoxyd, Chlorperoxyd, Stickstofftetroxyd, Phosphortrioxyd u. s. f., in welchen Fällen die hydrolytische Spaltung sogar gewöhnlich einfach als Hydratbildung aufgefasst wird — wie denn überhaupt eine Scheidewand zwischen jenen beiden wichtigen Wirkungsweisen des Wassers auf anorganische Verbindungen sich nicht aufrecht erhalten lässt.

Die Absorption von Gasen durch Wasser oder wässrige Lösungen ist ein überaus häufig stattfindender Vorgang. Sehr oft erfolgt dabei ein chemischer Process, der die Natur des Gases vollständig verändert, z. B. bei der Absorption von Kohlendioxyd oder von Chlorgas (S. 18 u. 144) durch Kalkhydrat oder Kalilauge. Handelt es sich jedoch nur um eine einfache Lösung des Gases in der Flüssigkeit, dann hängt die Löslichkeit des Gases zunächst von dessen Natur ab (am geringsten ist sie bei den schwer condensirbaren Gasen Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd, Methan). Mit sinkender Temperatur nimmt ferner die Löslichkeit stets zu; sodann hängt dieselbe ganz wesentlich von dem Drucke ab, mit welchem das Gas in die Flüssigkeit hineingepresst wird (hineindiffundirt) und nimmt proportional diesem Drucke zu (Gesetz von Henry-Dalton, vgl. S. 101). Man kann also durch Erhöhung der Temperatur (Auskochen) eine Flüssigkeit von den darin gelösten Gasen befreien; ebenso durch Erniedrigung des Drucks, oder durch anhaltendes Hindurchleiten eines anderen, gegen das betreffende Lösungsmittel gleichfalls indifferenten Gases. Für diejenigen Gaslösungen, die ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur überdestilliren, schliesst man auf das Vorhandensein bestimmter Hydrate (deren Zusammensetzung, wie diejenige aller Hydrate, ebenfalls bis zu einem gewissen Grade von Druck und Temperatur abhängig ist); vgl. Salzsäure, S. 142; Bromwasserstoff, S. 155.

Ueber die Bedeutung, welche das Wasser für das Zustandekommen chemischer Reactionen, theils als einfaches Lösungsmittel, theils in Folge

von Hydratbildungen gewinnen kann, vergleiche man auch das bereits S. 161 (Jodwasserstoffdarstellung) und S. 177 (Oxydation von gelöstem Schwefeldioxyd) Gesagte.

Elektrolyse der Salze.

Die mächtigen Elektrizitätsquellen, über die man schon seit einer Reihe von Jahren verfügt, haben dazu geführt, nach chemischen Verwendungen dieses werthvollen Hilfsmittels zu suchen. Als epochemachend für die Chemie sind nun in neuester Zeit gemachte Entdeckungen zu betrachten, bei denen die Elektrizität zwar nicht als solche zu directer Wirkung kommt, wohl aber dazu dient, eine Temperatur von bis dahin unerreichter Höhe zu liefern, vermittelt deren sich Reactionen verwirklichen liessen, die man vorher für unmöglich gehalten hat.

In dieser Richtung hervorzuheben ist die Fabrication des Carborundums und des Calciumcarbids im „elektrischen“ Ofen (S. 270). Daneben hat aber auch die Gewinnung von Metallen, wie Aluminium und Magnesium, durch den Gebrauch der Dynamomaschinen einen Aufschwung genommen, der für einzelne derselben, wie Silber und Kupfer, sich ganz besonders auf die Raffinirung erstreckt. Was die Elektrolyse von Salzen zur Herstellung von Soda, Chlorkalk und anderen Producten der Grossindustrie anbetrifft, so handelt es sich hier um höchst interessante Concurrenzverfahren, die von wachsendem Erfolg begleitet sind, deren definitive Stellung gegenüber den älteren Processen indessen nicht nur von chemischen Umständen abhängt und daher augenblicklich noch ungewiss ist.

Bereitet man den S. 27 f. näher beschriebenen Versuch der Wasserelektrolyse in der Weise vor, dass man den Apparat, anstatt mit angesäuertem, mit reinem, destillirtem Wasser füllt, dann findet keine Zerlegung dieses letzteren statt: es entwickelt sich kein Gas an den Elektroden und der Strom geht zwischen ihnen nicht über. Das Wasser ist somit kein „Elektrolyt“ und hieraus hat man geschlossen, dass es die Schwefelsäure SO_4H_2 sei, die in wässriger Lösung durch den Strom zersetzt wird; an der Kathode (der negativen Polplatte) wird der Wasserstoff H_2 in Freiheit gesetzt, während $[\text{SO}_4]$ an der Anode (der positiven Polplatte) auftritt und sich dort mit dem Lösungswasser zu Schwefelsäure und Sauerstoff umsetzt: $[\text{SO}_4] + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{O}$.

Etwas anders verläuft der Process bei Elektrolyse von concentrirter oder 40 procentiger Schwefelsäure, indem dann an der Anode eine neue Säure, Uberschwefelsäure $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$, auftritt (S. 188).

In derselben Weise, wie die Schwefelsäure, die man ja als ein Salz des Metalls Wasserstoff auffassen kann, werden auch die Sulfate durch den galvanischen Strom zerlegt. Elektrolysiert man beispielsweise Kupfersulfat, dann scheidet sich an der Kathode statt des Wasserstoffs metallisches Kupfer ab, während an der Anode freie Schwefelsäure und Sauerstoff auftreten; nimmt man als Anode eine Kupferplatte, so tritt kein freier Sauerstoff mehr auf, vielmehr oxydirt derselbe das Kupfer, das sich in der freigewordenen Schwefelsäure wieder auflöst. Da sich

in dieser Weise alles ausgeschiedene Kupfer wieder ersetzt, stellt sich der ganze Vorgang als ein Wandern des Kupfers von der Anode zur Kathode dar. Das Kupfer setzt sich auf der Kathode als kompakter Ueberzug ab, der einen genauen Abdruck der Kathode darstellt — galvanoplastischer Abdruck (S. 351).

Falls das Metall des elektrolysirten Salzes eine secundäre Einwirkung auf das Wasser ausübt, so wird es nicht in freiem Zustande an der Kathode abgeschieden. Elektrolysiert man beispielsweise Natriumsulfat in wässriger Lösung, dann wirkt das abgespaltene Natrium unter Entbindung von Wasserstoff auf das Wasser ein. In diesem Falle werden also, ganz wie bei der verdünnten Schwefelsäure, Sauerstoff und Wasserstoff entbunden, daneben aber tritt an der Anode Schwefelsäure, an der Kathode Natronlauge auf. — Wie die Sulfate, werden auch andere Salze zerlegt: Chlornatrium zerfällt in Chlor und Natrium (S. 345).

Schaltet man in einen Stromkreis verschiedene Elektrolyte hinter einander ein, so werden äquivalente Mengen der betreffenden Zersetzungsprodukte durch den Strom ausgeschieden. (Elektrolytische Gesetze von Faraday.) Bei der Elektrolyse von z. B. Metallchloriden wird demgemäss in allen Apparaten die nämliche Chlormenge an den Anoden in Freiheit gesetzt, die Quantitäten der an den Kathoden abgesetzten Metalle stehen dagegen im Verhältniss von deren Aequivalentgewichten. Elektrolysiert man durch denselben Strom beispielsweise hinter einander eingeschaltete Lösungen von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, von wässriger Salzsäure, von Kupferchlorid, und von Kupfersulfat, dann erhält man im ersten Zersetzungsapparat 2 Gewichtstheile Wasserstoff und 16 Th. Sauerstoff, im zweiten 2 Th. Wasserstoff und 71 Th. Chlor, im dritten 63·2 Th. Kupfer und 71 Th. Chlor, im vierten 63·2 Th. Kupfer und 16 Th. Sauerstoff. Die ausgeschiedenen Mengen sind, wie man sieht, einander äquivalent im Sinne der Valenzlehre; daher werden auch aus Verbindungen, in denen ein- und dasselbe Metall verschiedenen Oxydationsstufen entsprechend mit verschiedener Valenz auftritt, wechselnde Gewichtsmengen dieses Metalls ausgeschieden, und zwar so, dass durch denselben Strom in der gleichen Zeit gleich viele Valenzen gelöst werden. Wenn man z. B. durch denselben Strom Kupferchlorid und Kupferchlorür neben einander elektrolysiert, so werden aus dem Chlorid $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2 = 63\cdot2$ Th. Kupfer niedergeschlagen, aus dem Chlorür $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cl}_2$ dagegen gleichzeitig 126·4 Th. Kupfer in Freiheit gesetzt; während ebenso Quecksilberchlorid $\text{Hg}_2^{\text{I}}\text{Cl}_2 = 199\cdot8$ Th. Quecksilber liefert, erhält man aus dem Mercuronitrat $\text{Hg}_2^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ unter Lösung von gleichfalls 2 Valenzen die doppelte Gewichtsmenge, also 399·6 Th. Quecksilber.

Zur Erklärung chemischer Umsetzungen hatte bereits Williamson (Ann. Chem. Pharm. 77, 46; 1851) angenommen, „dass in einem Aggregat von Moleculen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich geht.“ Angenommen z. B., ein Gefäss mit Salzsäure würde durch grosse Zahl von Moleculen von der Zusammensetzung ClH ausgefüllt, so bleibt nach Williamson jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor, mit dem es zuerst verbunden war, sondern es findet ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen statt. Eine ähnliche Theorie der „Elektricitätsleitung in Elektrolyten“ entwickelte Clausius (Ann. der Physik u. Chem. 101, 338; 1857); doch

wendet er sich gegen die Auffassung Williamson's, indem er gegen denselben bemerkt, dass es „zur Erklärung der Elektrizitätsleitung genügt, wenn bei den Zusammenstößen der Gesamtmoleküle hin und wieder und vielleicht verhältnissmässig selten ein Austausch der Theilmoleküle stattfindet (S. 353).“ Dieser Satz von Clausius ist selbstverständlich auch auf bereits hydrolytisch gespaltene Lösungen anwendbar. Demgegenüber ist die Theorie der „elektrolytischen Dissociation“ zu den weitgehendsten Folgerungen gelangt (S. 372), indem sie vollständigen Zerfall in Ionen behauptet.

Elektrolysen werden nicht nur gelöste, sondern auch geschmolzene Salze. Die Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz gelingt schon durch einen Strom von 2 Volt Spannung, während zur Zersetzung einer Lösung (deren Widerstand grösser ist) $3\frac{1}{2}$ Volt erforderlich sind. Von grossem praktischen Interesse ist die Elektrolyse geschmolzener Salze für die Darstellung des Aluminiums, Magnesiums und Lithiums geworden, wie man das bei diesen Metallen des Näheren erörtert findet. Ueber Elektrolyse des Natronhydrats vgl. S. 334.

Gruppe VIII. Eisen- und Platinmetalle.

Eisengruppe.

Die drei magnetischen Metalle der Eisengruppe bilden einen Uebergang von Kupfer zum Mangan: Cu = 63·6; Co = 59·6; Ni = 58·9; Fe = 56; Mn = 54·9. Kobalt wird durch Luft und Wasser nicht verändert, auch das Nickel ist an der Luft noch recht beständig, das Eisen „rostet“ dagegen bald: sehr rasch oxydirt sich an feuchter Luft das Mangan und zersetzt auch das Wasser schon beim Kochen. Je mehr bei diesen Elementen, vom Kupfer zum Mangan, die Reactionsfähigkeit steigt, um so stärker tritt auch ihr Bestreben zur Aeusserung höherer Werthigkeit hervor, während andererseits die physikalischen Eigenschaften der Metalle als solcher etwas schwächer werden; das Nickel tritt in seinen Salzen nur als zweiwerthiges Element auf; das Eisen dagegen hat das Bestreben, in den Salzen dreiwerthig zu sein; in der freilich unbeständigen Eisensäure erscheint es sechswerthig; das Mangan in der Uebermangansäure sogar siebenwerthig. Bei alledem ist für Kobalt, Nickel und Eisen, metallische Elemente mit annähernd gleichem Atomgewicht und Atomvolum, die Aehnlichkeit eine sehr grosse, besonders in den entsprechend zusammengesetzten Oxydulverbindungen; ihre hohe Schmelzbarkeit und Schwerflüchtigkeit hängt mit dem kleinen Atomvolum (d. h. mit der relativ starken gegenseitigen Anziehung der Atome) zusammen; ausserdem treten Eisen, Nickel und Kobalt vor allen übrigen Elementen durch ihre magnetischen Eigenschaften hervor.

	Atomgewicht	Specif. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum.
Eisen	56·02	7·84	oberhalb 1800°	7·1
Nickel	58·9	8·9	ca. 1500°	6·6
Kobalt	59·6	8·5	ca. 1400°	7·0

In der ersten grossen Periode des natürlichen Systems nehmen die drei Elemente der achten Gruppe eine Mittelstellung (vgl. S. 121) ein, für die man in den kleinen Perioden des Lithiums und Natriums kein Analogon hat, während man einer den Metallen der Eisengruppe ähnlichen Triade, Ru—Rh—Pd, sowohl in der grossen Periode des Kaliums, wie auch in derjenigen des Caesiums: hier den Elementen Os—Ir—Pt, begegnet (s. u. Platinmetalle).

35. Eisen.

Fe = 56·02.

Von allen Metallen, die vermittelt chemischer Operationen oder Hüttenprocesse aus den Erzen gewonnen werden, ist das Eisen (ferrum) das wohlfeilste und nützlichste. Obwohl es in gediegenem Zustande sich nur ganz ausnahmsweise findet, wurde es doch schon vor Jahrtausenden in mehrfacher Weise verwendet und war den alten Culturvölkern, von welchen man genauere Kunde hat, wohlbekannt. Der Name „Eisen“ entstammt wohl dem Sanskrit, in welchem „ayas“ (= aes) „Erz“ bedeutet.

In der Natur besitzt das Eisen die weiteste Verbreitung, namentlich in Form seiner Oxyde und Sulfide. Gediegenes Eisen findet man nur selten, in einzelnen Laven und Basalten in Körnerform, oder da, wo Eisenerze durch in Brand gerathene Steinkohlenlager zu „natürlichem Stahl“ reducirt worden sind. Das bekannteste Vorkommen des metallischen Eisens ist jedoch dasjenige als Meteoreisen; ausser den Meteorsteinen (Silicaten) fallen die Eisenmeteoriten, welche gewöhnlich nickelhaltig sind, aus dem Weltraum auf die Erdoberfläche, wo man sie in Blöcken bis zum Gewicht von 20 000 kg gefunden hat.

Ausgangsmaterialien für die Eisengewinnung sind namentlich das natürliche Eisenoxyd, Fe_2O_3 , als Eisenglanz oder Rotheisenstein (mit 70 Proc. Fe) auftretend, das Magneteisenerz, Fe_3O_4 , mit 72·4 Proc. Fe, der Brauneisenstein, gewöhnlich ein Hydrat $2\text{FeO}_3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit 60 Proc. Fe, der Spath Eisenstein FeCO_3 , mit 48 Proc. Fe, der Schwefelkies oder Pyrit, FeS_2 , welcher sich aber wegen seines Schwefelgehalts zur Eisengewinnung weniger eignet und dazu erst dient, nachdem man ihn zur Schwefelsäurefabrication geröstet hat. Aus diesen Erzen wird das Metall dadurch leicht isolirt, dass man ihnen den Sauerstoff durch Glühen mit Kohle entzieht; dabei nimmt das Eisen jedoch stets kleinere oder grössere Mengen von Kohlenstoff auf, welcher die Eigenschaften des Eisens in auffallendster und für die praktische Verwendung bedeutsamster Weise zu modificiren vermag.

Ganz reines Eisen erhält man durch Reduction des Eisenoxyds, des oxalsäuren Eisenoxyduls ($\text{C}_2\text{O}_4\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$, durch Fällen einer Lösung von Eisenvitriol mit Oxalsäure als citronengelbes Krystallpulver dargestellt) oder des Eisenchlorürs in einem Wasserstoffstrome. Wurde

hierbei möglichst wenig erhitzt, so erhält man ein (noch wasserstoffhaltiges?) bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter starkem Erglühen zu Fe_3O_4 verbrennendes dunkles Pulver (pyrophorisches Eisen); wurde die Reduction jedoch bei höherer Temperatur ausgeführt, so hat das grauweiße Pulver (mikroskopische Octaeder oder Würfel) die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit nicht. Reines geschmolzenes Eisen erhält man z. B. durch Zusammenschmelzen von Schmiedeeisen unter einer Glasschicht mit Eisenoxyd, dessen Sauerstoff die letzten Spuren Kohlenstoff, Silicium und Phosphor aus dem Schmiedeeisen entfernt.

Reines Eisen ist fast silberweiss, glänzend und sehr politurfähig. Specif. Gew. 7.84. Es ist hart und gehört zu den zähesten Metallen, leitet jedoch Wärme und Elektrizität bedeutend weniger als Kupfer oder Silber. Das reine Metall schmilzt weit schwieriger als solches, das Kohlenstoff enthält, indem es sich in einem Knallgasgebläse erst oberhalb 1800° verflüssigt; wie das Wasser zeigt es beim Schmelzen eine Volumverminderung. Mit Hilfe der stärksten Wärmequelle, des elektrischen Stroms; lässt sich das Eisen im Vacuum verflüchtigen und gibt dann ein Spectrum (s. S. 327) wie andere Dämpfe. In der Sonnenphotosphäre wurde es gleichfalls durch zahlreiche Fraunhofer'sche Linien nachgewiesen.

Eine besonders hervortretende physikalische Eigenschaft des Eisens ist sein Magnetismus; während indessen einzelne Eisenverbindungen, wie das Oxyd Fe_3O_4 , dauernd magnetisch sind, wird das reine Eisen nur vorübergehend magnetisch, wenn man ihm einen Magneten oder einen elektrischen Strom nähert. Ein Kohlenstoffgehalt, wie der Stahl ihn besitzt, befähigt jedoch das Eisen, den Magnetismus anhaltend zu bewahren; dasselbe ist der Fall bei elektrolytisch gewonnenem, wasserstoffhaltigem Eisen und bei Eisenlegirungen. — Von praktischer Bedeutung ist die Thatsache, dass Eisen durch mechanische Einwirkungen, wie Hämmern oder Stossen, seine „Textur“ ändert und krystallinisch wird. — Bei Rothglut wird das Eisen weich, bei Weissglut lässt es sich schweissen, noch höher erhitzt, wird es wieder spröde.

Trockener Sauerstoff oder Luft wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf compactes Eisen ein; ebensowenig luftfreies Wasser. An feuchter kohlendioxydhaltiger Luft oder in lufthaltigem Wasser überzieht sich das Eisen jedoch mit einer porösen und hygroskopischen Schicht von Oxydhydrat, es rostet; dieser Process geht durch Ferrobicarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ hindurch, beginnt anfangs langsam, setzt sich dann aber immer rascher fort. Auf solche Weise verschwinden alle eisernen Geräthschaften, wenn sie den Atmosphärien ausgesetzt bleiben. Das Rosten des Eisens wird durch Anwesenheit ätzender oder kohlenaurer Alkalien, oder durch einen Ueberzug von Zink („Galvanisirtes Eisen“) verhindert; ebenso durch geeigneten Anstrich. Beim Glühen an der Luft bedeckt sich das Eisen mit einer schwarzen Schicht von Oxyduloxyd Fe_3O_4 (Hammerschlag), zu welchem es bei Weissglut unter Funkensprühen verbrennt. Taucht man glühendes Eisen in Sauerstoff ein, so setzt sich die Verbrennung unter theilweisem Verdampfen des Metalls weiter fort. Eisen absorbiert in der Wärme sowie im flüssigen Zustande Gase, besonders H und CO. Auch mit Schwefel und den Halogenen verbindet sich das Eisen leicht. Mit

Kohlenstoff, Silicium und Phosphor findet Vereinigung bei höherer Temperatur statt.

In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich Eisen leicht unter Wasserstoffentwicklung auf; mit concentrirter Schwefelsäure entsteht beim Erhitzen schwefelsaures Eisenoxyd unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen zu salpetersaurem Eisenoxydul, indem ein Theil der Säure zu Ammoniak reducirt wird. Concentrirte Salpetersäure (ebenso Chlorsäure, Chromsäure) überzieht das Metall, wenn man es eintaucht und dann abwäscht, mit einer dünnen Oxydschicht, welche es gegen weitere Einwirkung von Salpetersäure „passiv“ macht; passives Eisen erhält man auch beim Hindurchziehen eines Eisendrahts durch eine Flamme, sowie durch galvanischen Contact, wenn sich Sauerstoff auf dem Eisen ausscheiden kann.

Metallurgie des Eisens.

In sämtlichen Eisensorten findet man als den einflussreichsten Begleiter dieses Metalls den Kohlenstoff, welcher bei der Reduction den Erzen vermittelt Kohle zugeführt wird. Reines Eisen kann höchstens ca. 4.5 Proc. Kohlenstoff in chemisch gebundener Form aufnehmen; eine etwas grössere Menge bei Gegenwart von Mangan, während die gewöhnlich vorhandenen anderen Beimengungen von Silicium, Schwefel und Phosphor die Legirungsfähigkeit des Eisens mit Kohlenstoff verringern. Kohlenstoffreichere Eisensorten, namentlich das graue Roheisen, scheiden beim Erkalten den Kohlenstoff theilweise als Graphit ab, während ein anderer Theil mit dem Eisen legirt bleibt und beim Auflösen desselben in verdünnten Säuren in Kohlenwasserstoffe übergeht. Diese Graphitabsonderung wird durch sehr hohe Temperatur oder durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Eisens und einen Siliciumgehalt begünstigt, unterbricht natürlich den Zusammenhang der Masse und macht das Eisen spröder, als ein solches, das nur gebundenen Kohlenstoff besitzt. Mit einem Gehalt von ca. 1 Proc. Kohlenstoff hat das Eisen die grösste Festigkeit. Die Zähigkeit (Dehnbarkeit) steigt dagegen mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt und ist am grössten für reines Eisen. Je grösser der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff ist, um so tiefer schmilzt das Eisen, so dass der Schmelzpunkt des Roheisens am niedrigsten, derjenige des reinen Eisens am höchsten liegt. Silicium modificirt die Eigenschaften des Eisens in ähnlichem, nur weit schwächerem Grade, wie Kohlenstoff. Die Verunreinigung mit Schwefel macht das Eisen in der Rothglut, diejenige mit Phosphor in der Kälte leicht brüchig. Durch die Anwesenheit einer gewissen Menge Mangan steigt die Festigkeit, aber auch zugleich der Schmelzpunkt des Eisens.

Eine altherkömmliche, hauptsächlich auf den verschiedenen Kohlenstoffgehalt begründete, freilich in neuerer Zeit mitunter etwas veränderte Eintheilung der technisch wichtigen Eisensorten ist diejenige in Roheisen oder Gusseisen, in Stahl und in Schmiedeeisen.

I. Das Roh- oder Gusseisen, mit 2.3—5.1 Proc. Kohlenstoff (bei den Eisenmanganen bis 7 Proc.), mit etwas Silicium, Phosphor etc., ist verhältnissmässig leicht schmelzbar, aber da es vor der Schmelzung

kaum erweicht, nicht schmiedbar. Man unterscheidet: 1. „Graues Roheisen“, plötzlich schmelzend und dünnflüssig, welches den Kohlenstoff beim Erkalten in Folge eines Siliciumgehalts grösstentheils graphitartig ausscheidet; wird in der Giesserei zu Gusswaaren verarbeitet. 2. „Weisses Roheisen“ ohne besonders wahrnehmbare Ausscheidung des in ihm vielmehr chemisch gebundenen Kohlenstoffs; härter und spröder wie das vorige, und geschmolzen dickflüssig, wird es fast ganz auf Schmiedeeisen verarbeitet; mit einem Gehalt von 5–20 Proc. Mangan und grosskrystallinischem Bruche bildet es das „Spiegeleisen“, welches vorzüglichsten Stahl liefert. Das weisse Roheisen lässt bei der minder hohen Temperatur, bei welcher es entsteht, seine sämtlichen Beimengungen im allgemeinen leichter durch Verschlackung entfernen, als das graue. Graues und weisses Roheisen schmelzen bereits bei 1050–1300°, das erstere etwas höher als das letztere. 3. „Halbirtes Roheisen“: mit theilweise gebundenem, theilweise ausgeschiedenem Kohlenstoff. In Bezug auf seine Eigenschaften und die Verwendbarkeit zum Giessen nimmt es die Mitte zwischen den beiden vorigen ein, und dient vorzugsweise in der Maschinengiesserei.

II. Schmiedbares Eisen, mit weniger als 2·3 Proc. Kohlenstoff oder anderen Beimengungen. Schwieriger schmelzbar als Roheisen, beim Erhitzen nur ganz allmählich bis zum Schmelzen erweichend, daher allen Arten der Bearbeitung zugänglich: schmiedbar und schweisssbar, um so mehr, als die Beimengungen abnehmen. Nach dem grösseren oder geringeren Kohlenstoffgehalt unterscheidet man den durch rasche Abkühlung (Ablöschen) härtbaren Stahl und das nicht härtbare Schmiedeeisen. Ist das schmiedbare Eisen durch Schmelzungsprocesse gewonnen worden, so spricht man von „Fluss“-stahl und „Fluss“-eisen; hat man es dagegen aus teigartigen weichen Massen durch Schweissen oder auf ähnliche Weise, nur nicht durch Schmelzung hergestellt, dann sagt man „Schweiss“-stahl und „Schweiss“-eisen. Am besten schweissen kann man das reine Eisen. Hiernach hat man also:

A. Stahl, in Folge eines Kohlenstoffgehalts von mehr als 0·4 bis 0·5 Proc., der als das für sich ungemein harte Eisencarbid Fe_3C auftritt oder als „Härtungskohle“ nach anderen Verhältnissen mit dem Eisen legirt ist, härtbar; ausserdem schmiedbar und schweisssbar. Der Stahl schmilzt bei 1300–1800°.

1. Flussstahl, in flüssigem Zustande erhalten (Bessemerstahl, Martinstahl etc.).

2. Schweissstahl, in nicht flüssigem Zustande erhalten (Herdfrischstahl, Puddelstahl etc.).

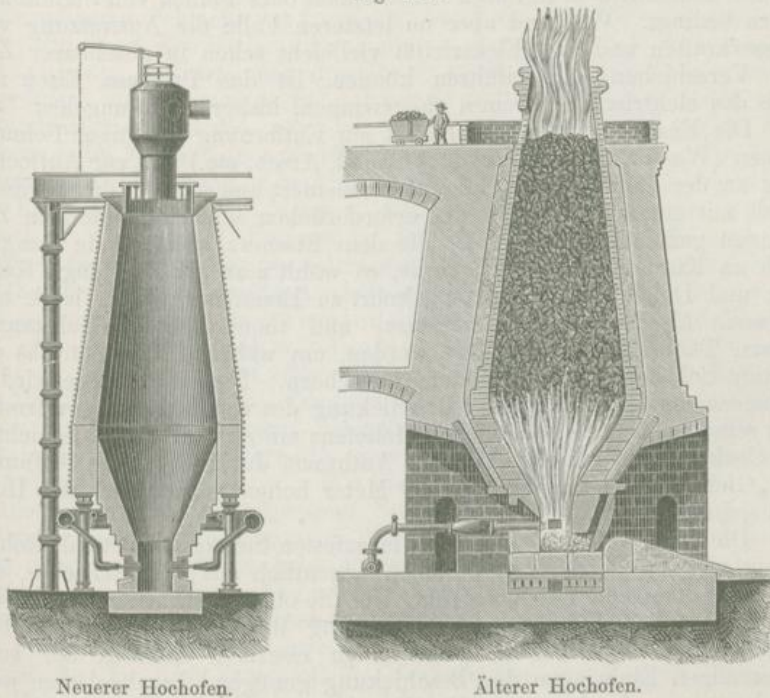
B. Schmiedeeisen, nicht härtbar, aber schmiedbar und schweisssbar; der Kohlenstoffgehalt übersteigt nicht 0·4–0·5 Proc. Es ist weich und weniger fest, aber zäher und dehnbarer wie Stahl. Schmilzt erst bei 1800–2200°.

1. Flusseisen, im flüssigen Zustande erhalten (Bessemereisen, Martineisen etc.).

2. Schweisseisen, im nicht flüssigen Zustande erhalten (Herdfrischeisen, Puddeleisen etc.).

Die Darstellung des kohlenstoffarmen, schiedbaren Eisens direct aus den Erzen wird jetzt nur noch in abgelegenen Gegenden ausgeführt. Zu dem Zweck glüht man das Erz, z. B. Rotheisenstein, in niedrigen Schachtföfen unter Anwendung des natürlichen Luftzugs mit dem gleichen Gewichte Holzkohle, wobei man einen noch von Schlacken durchsetzten Eisenklumpen (das „Stück“, die „Luppe“, etwa 40 Proc. vom Gewicht des Erzes) erhält, den man mit Hämmern ausschmiedet. Ein solches

Fig. 135.



Neuerer Hochofen.

Älterer Hochofen.

schmiedbares Eisen lässt sich jedoch aus dem Erz nur dann gewinnen, wenn man auf dessen vollständige Reduction von vorneherein verzichtet und einen Theil desselben in die Schlacken gehen lässt. Wendet man dagegen die zur völligen Reduction erforderliche hohe Temperatur an, so nimmt das Eisen eine beträchtliche Menge von Kohlenstoff auf, und man erhält das Roh- oder Gusseisen.

Das Roheisen ist seit dem Beginn des Jahrhunderts das Ausgangsmaterial für die sämtlichen übrigen Eisensorten geworden, nachdem man gelernt hatte, die Eisenerze in gemauerten Hochofen (Fig. 135) in continuirlichem Betrieb durch Schmelzen mit Coaks (an Stelle der minder zugänglichen Holzkohle) in ganz ungeheuren Quantitäten in eben dieses Roheisen umzuwandeln. Die jährliche Weltproduction desselben, durch den Bedarf der Dampfmaschinen und Eisenbahnen fortwährend wachsend, übersteigt seit etwa einem Jahrzehnt den Betrag

von 25 Millionen Tonnen (à 1000 kg), wobei je 8—9 Mill. auf Grossbritannien, sowie auf die Vereinigten Staaten, 5 auf das deutsche Reich, 2 auf Frankreich, annähernd je 1 auf Oesterreich-Ungarn, sowie auf Belgien und Russland entfallen. Die Productionsfähigkeit der verschiedenen Länder hängt zur Zeit vollständig von ihrem Reichthum an Eisenerzen und an Steinkohle ab, sodass z. B. das kohlenarme Italien ausser Stande ist, eine namhafte Menge von Eisen zu erzeugen. Auch die anderen Zweige der chemischen Grossindustrie, voran die Sodafabrication, werden heutzutage noch durch Anwesenheit oder Fehlen von Steinkohlelagern bedingt. Während aber im letzteren Falle die Ausnutzung von Wasserkraften und von Elektrizität vielleicht schon in absehbarer Zeit eine Verschiebung herbeiführen können, ist das Problem, Eisen mit Hilfe des elektrischen Stromes zu gewinnen, bisher noch ungelöst.

Die Eisenerze werden zunächst zur Entfernung flüchtiger Beimengungen (Wasser, Kohlendioxyd, Schwefel, Arsen, etc.) und zur Auflockerung an der Luft geröstet, hierauf zerkleinert und je nach ihrem Eisengehalt mit einander und mit den erforderlichen schlackenbildenden Zuschlägen gemengt (gattirt). Ist die dem Eisenerz anhängende Gangart reich an Kieselsäure und Thonerde, so wählt man als Zuschläge Kalkstein und Dolomit, während umgekehrt zu Erzen mit vielem Kalk und Magnesia als Zuschläge kieselsäure- und thonerdereiche Substanzen (Quarz, Thonschiefer) zugefügt werden, um während des Betriebs die richtige Schlacken-(Silicat-)bildung zu sichern. Dieses Gemenge wird in abgemessenen Quantitäten zur Beschickung des vorsichtig vorgewärmten oder schon im Betrieb befindlichen Hohofens mit abwechselnden Schichten von Coaks (seltener Holzkohle oder Anthracit) durch die obere Oeffnung, die „Gicht“, des bisweilen über 30 Meter hohen Schachtes in den Hohofen gebracht.

Die neueren Hohöfen sind aus feuerfesten Steinen bedeutend leichter gebaut wie die älteren und bestehen wesentlich aus dem Schachte, der sich nach oben und unten verengt. Um die oben entweichenden kohlenoxydhaltigen „Gichtgase“ zur Ausnutzung ihres Brennwerthes aufzufangen, hängt man über die Gicht einen eisernen Gasfang, der beim jedesmaligen Einbringen der Beschickung genügend herabgelassen werden kann, um der letzteren den Durchgang zu gestatten. Nach unten verengt sich der Schacht zu der sogenannten Rast, in welcher das fortwährend herabsinkende Roheisen und die Schlacken zusammenschmelzen, um sich auf dem untersten Herde des Ofens in getrennten Schichten anzusammeln. Das geschmolzene Roheisen befindet sich zu unterst, die Schlackenschicht, in welcher sich die Verunreinigungen ansammeln, schwimmt obenauf. Das Eisen wird nach Bedarf noch flüssig abgelassen und so von der Schlacke getrennt.

Die für den Hohofenprocess erforderliche Luft wird auf 4—800° vorgewärmt und durch Oeffnungen unten in den Ofen eingeblasen (Gebläsewind). Bei normalem Gang (sogenanntem Gaargang) des Hohofenprocesses bewirken die aufsteigenden heissen Gase in den oberen Theilen des Ofens eine Erwärmung und völlige Austrocknung der Beschickung; in den mittleren Schichten beginnt schon die Reduction mancher Eisenerze durch das aufsteigende Kohlenoxyd, ohne dass dieselbe jedoch hier

schon bis zum metallischen Eisen ginge. Häufig gibt das Kohlenoxyd nur Kohlenstoff ab ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$), welcher mit den Schmelzmassen langsam tiefer sinkt, wo dann unter Zusammensintern durch den Kohlenstoff eine vollständige Reduction der Erze zu Eisen erfolgt. Dieses letztere ist zunächst teigig und halbfest, nimmt aber fortwährend mehr Kohlenstoff auf (auch P, S, Mn) und geht dadurch in leichter schmelzendes Roheisen über, welches sich bei $1000\text{--}1200^\circ$ verflüssigt, aus den Schlacken noch durch die Kohle reducirtes Silicium in kleiner Menge erhält und sich schliesslich unten im Herde ansammelt, von der aufschwimmenden Schlacke vor Oxydation durch den Gebläsewind geschützt.

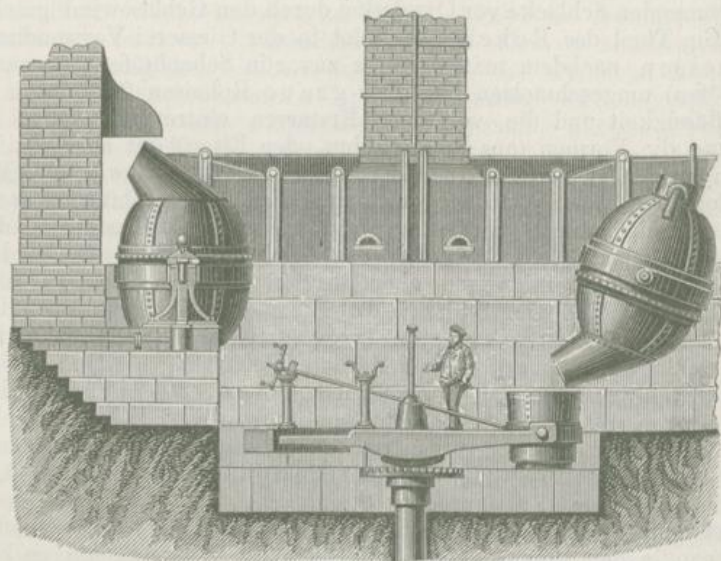
Ein Theil des Roheisens findet in der Giesserei Verwendung als Gusseisen, nachdem man dasselbe zuvor in Schachtöfen (sogenannten Cupolöfen) umgeschmolzen hat. Das graue Roheisen fällt durch seine Dünflüssigkeit und die vor dem Erstarren eintretende starke Ausdehnung die Formen (aus Sand, Lehm oder Eisen) gut aus. Zu Hartgüssen verwendet man das halbirte Roheisen. Die überwiegende Menge des Roheisens (etwa $\frac{4}{5}$) dagegen, namentlich das graphitarms weisse Roheisen wird durch Entfernung des meisten Kohlenstoffs und der anderen fremden Stoffe, besonders des Siliciums, vermittelt Oxydation, welche die Verunreinigungen eher angreift als das Eisen, in reineres und daher schiedbares Schmiedeeisen oder Stahl übergeführt.

Man kann sich Schmiedeeisen verschaffen durch den Frischprocess, indem man auf offenen Herden leichtflüssiges weisses Roheisen mit Holzkohle schmilzt, bei Temperaturen, wo das grösstentheils entkohlte Eisen wegen seines höheren Schmelzpunktes wieder halbfest wird und sich in Klumpen absondert, die man zu grösseren Massen zusammenschweisst (Herdfrischen). Wo die Holzkohlen zu teuer sind, verwendet man zum Frischprocess Steinkohlen, die jedoch wegen ihres Schwefelgehalts nicht direct mit dem Eisen gemengt werden; vielmehr lässt man in den Flamm- oder Puddelöfen die sauerstoffhaltigen Feuer-gase zu dem auf einem besonderen Herde eingeschmolzenen Roheisen zuströmen: dabei wird das Eisen fortwährend umgerührt (= gepuddelt, von „to puddle“ umrühren); bisweilen benutzt man auch einen rotirenden Puddelofen, um dem Sauerstoff die Verbrennung der Verunreinigungen des Roheisens zu ermöglichen (Puddelprocess).

Der Stahl steht in Bezug auf seinen Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen dem Roh- und Schmiedeeisen. Vom Roheisen unterscheidet er sich durch seine Schmiedbarkeit, vom Schmiedeeisen durch seine etwas leichtere Schmelzbarkeit und von beiden durch seine Härbarkeit. — Durch die beiden vorstehend genannten Frischprocesse kann man sich bei weniger weit gehender Entkohlung Stahl verschaffen (Herdfrischstahl oder Puddelstahl). Einen grossartigen Aufschwung nahm die Stahlindustrie jedoch erst durch das von Henry Bessemer in Sheffield 1856 erfundene Verfahren. Der Bessemerprocess besteht darin, dass man in vorher geschmolzenes Roheisen Gebläseluft einpresst; dabei wird ohne weitere Anwendung von Brennmaterial zunächst durch Verbrennen von Silicium, Mangan und Eisen, die eine Schlacke bilden, eine zur Durchführung des Entkohlungsprocesses hinreichend hohe Temperatur erzeugt; dann erfolgt die Oxydation des Kohlenstoffs bis zu dem gewünschten

Grade. Man führt die Operation in birnförmigen schmiedeeisernen Behältern, den Birnen oder Convertern, aus, in deren Boden sich zahlreiche Oeffnungen befinden, vermittelt welcher die Luft von unten durch das geschmolzene Roheisen hindurchgeblasen wird (Fig. 136). Am sichersten verläuft der Bessemerprocess, wenn man die Entkohlung nicht nur theilweise bis zur Stahlbildung, sondern zuerst vollständig bis zur Bildung von geschmolzenem Schmiedeeisen (Flusseisen) fortsetzt und nun

Fig. 136.



bei abgestelltem Winde zu letzterem soviel flüssiges, kohlenstoffreiches Spiegeleisen oder Ferromangan zufließen lässt, dass unter „Rückkohlung“ das Endresultat wiederum Stahl (Flussstahl) ist.

Füttert man die Birne (den Converter) mit gebranntem Kalk oder Dolomit, so kann man auch sonst werthloses phosphorreiches Roheisen auf Flussstahl oder Flusseisen verarbeiten (Thomas und Gilchrist, 1880), da der Phosphor bei Gegenwart dieser basischen Zuschläge als Calciumphosphat etc. unschädlich gemacht wird. Die hierbei entstehende phosphatreiche Schlacke findet, zu feinem Pulver zermahlen, als „Thomasphosphatmehl“ Verwendung in der Landwirthschaft.

Ein weiteres Verfahren zur Bereitung von schmiedbarem Eisen ist dasjenige von Martin, bei welchem die Entkohlung des Roheisens durch Eisenoxyd (Eisenabfälle) oder Eisenerze in Siemens'schen Regeneratoröfen ausgeführt wird; das auch hier bis zur Schmiedeeisenbildung entkohlte Eisen wird schliesslich mit einer für die Rückkohlung bis zum Stahl erforderlichen Menge von Roheisen versetzt.

Das ganz kohlenstoffarme Eisen (Flusseisen), welches alle diese Stahlbereitungsprocesse natürlich auch zu gewinnen gestatten, wird häufig

an Stelle des Puddeleisens benutzt, wenn keine Schweissung des Materials, wohl aber grosse Festigkeit desselben verlangt wird.

Durch den Bessemerprocess können in etwa 20 Minuten sehr grosse Mengen Roheisen in Flusseisen umgewandelt werden; er liefert neuerdings die aus Flusseisen gefertigten, dauerhafteren Eisenbahnschienen.

Die Härte des schmiedbaren Eisens wird durch die mit ihm legirten Elemente bedingt; die grösste Härte hat es bei einem Kohlenstoffgehalt von 1—2 Proc. Durch die Legirung mit Mangan oder mit Wolfram (bis zu 8 Proc.) zu „Wolframstahl“ oder Chrom (bis zu 1 Proc.) zu „Chromstahl“ wird diese Eigenschaft sehr gesteigert. Eisennickellegirungen mit 5—7 Proc. Nickel und 0.5 Proc. Kohlenstoff werden als „Nickelstahl“ bezeichnet. Wenn man auf Rothglut erhitzten Stahl mit Hilfe einer die Wärme gut leitenden Flüssigkeit rasch abkühlt, so wird er gehärtet; da es aber nicht leicht ist, jeden beliebigen Härtegrad für Stahl mit Sicherheit zu erreichen, so gibt man ihm zuerst eine grössere Härte als die gewünschte und erweicht dann wieder durch Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur, worauf man rasch abkühlt. Beim Erhitzen überzieht sich der Stahl für gewisse Wärmegrade mit Anlauffarben, von blassgelb bis schwarzblau, an denen man die erforderliche Temperatur genau erkennen kann. Durch diese Härbarkeit unterscheidet sich der Stahl vom Schmiedeeisen.

Auch das Aluminium dient seit kurzer Zeit zur Erzeugung eines blasenfreien Gussstahls, weil sich auf Aluminiumzusatz (ca. 0.1 Proc.) keine Kohlenoxydblasen bilden, sondern statt deren festes Al_2O_3 . Noch zweckmässiger ist der Zusatz einer Legirung von Aluminium mit Ferrosilicium (und Ferromangan), die den Sauerstoff unter Bildung einer leichtflüssigen Schlacke von manganhaltigem Aluminiumeisensilicat entfernt. Die Verwendung des kohlenstoffarmen Schmiedeeisens an Stelle des Gusseisens wird durch Aluminium ebenfalls erleichtert, indem dasselbe solches Eisen dünnflüssiger macht. Ebenso erhöht ein Zusatz von 1 bis 3 Proc. Aluminium zum Eisen dessen Festigkeit gegen Zug und Druck und erweitert die Elasticitätsgrenze. —

Sauerstoffverbindungen des Eisens.

Eisenoxydul, FeO , kommt natürlich nur in Verbindungen wie Oxyduloxyd vor und wird nicht leicht rein erhalten. Es bildet sich als schwarzes Pulver, wenn man Wasserstoff bei 300° über Eisensesquioxyd leitet und das anfänglich pyrophorische Product 12 Stunden in der Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt; oder wenn man oxalsaures Eisenoxydul in kochende Kalilauge einträgt.

Eisenoxydulhydrat, $Fe(OH)_2$, wird aus Oxydulsalzlösungen bei Luftabschluss durch Alkalilauge ausgefällt. Weisser flockiger Niederschlag, der sich an der Luft sofort oxydirt, indem er sich zuerst grün und dann braun färbt. In Wasser löst sich Eisenoxydulhydrat spurenmässig zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit; auch in Ammoniumsalzen ist es merkbar löslich und wird daher durch Ammoniak nicht vollständig gefällt. Für analytische Zwecke (quantitative Bestimmung) führt man deshalb die Eisenoxydulverbindungen in Oxydverbindungen über.

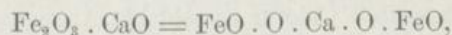
Eisenoxyd, Fe_2O_3 . Bildet als Eisenglanz oder Rotheisenstein eines der wichtigsten Eisenerze. Der Eisenglanz findet sich in prächtigen, glänzend schwarzen, rhomboëdrischen Krystallen, theils pyramidal, theils tafelartig ausgebildet, namentlich auf Elba und dem St. Gotthard. Der rothe bis stahlgraue, faserig krystallinische Rotheisenstein ist häufig mit Kieselerde, Thon oder Kalkverbindungen gemengt.

Eisenoxyd erhält man durch Glühen von Eisenoxydhydrat, oder von Eisenvitriol an der Luft als amorphes, dunkelrothbraunes Pulver (Colcothar, Caput mortuum, Polirroth), das beim Glühen in einem Chlorwasserstoffstrom in den krystallinischen Zustand übergeht und dann von Säuren nur noch langsam angegriffen wird.

Eisenoxydhydrat, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Fällt durch Ammoniak aus den Lösungen der Eisenoxydsalze als rothbrauner, voluminöser, in Wasser, Alkalien und Salmiak unlöslicher Niederschlag aus, dem, wie auch den verschiedenen anderen Hydraten, Ammoniak stark anhaftet. Beim Kochen mit Wasser wird das Eisenoxydhydrat dunkler und dichter, indem es sich in wasserärmere Hydrate oder Verbindungen von solchen umwandelt; bei stärkerem Erhitzen mit Wasser oder für sich geht es in Eisenoxyd über. Aus derartigen Hydraten bestehen mehrere der verbreiteteren Eisenerze, so der Gelbeisenstein (unrein: Thoneisenstein, Rasenerz) $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$, der Pyrrhosiderit $\text{FeO}(\text{OH})$, der Brauneisenstein $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, u. s. w. Verdünnte Eisenchloridlösung nimmt frisch gefälltes Eisenoxydhydrat unter Bildung eines basischen Chlorids auf; unterwirft man eine solche, etwa 5procentige Lösung der Dialyse, dann resultirt eine fast chlorfreie, dunkelrothe Lösung von colloïdalem Eisenoxydhydrat, welche jedoch nach längerem Stehen zu einer Gallerte erstarrt. Ein anderes lösliches Hydrat, Metaeisenoxydhydrat, $\text{FeO}(\text{OH})$, entsteht als brauner Niederschlag, wenn man die Eisensalze einiger einbasischer Säuren anhaltend erhitzt und etwas Schwefelsäure zufügt.

Eisenoxyduloxyd, magnetisches Eisenoxyd, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Kommt in der Natur in grossen Lagern als Magnetisenerz vor, welches in schwarzen regulären Octaedern und Dodekaedern krystallisirt und wegen seiner Reinheit von Phosphor für Eisen- und Stahlbereitung geschätzt wird. Die merkwürdige Eigenschaft des natürlichen Magnetismus, welche dieses Erz oft besitzt, war schon im Alterthum bekannt. Es bildet sich bei der Verbrennung des Eisens in überschüssigem Sauerstoff, sowie beim Ueberleiten von Wasserdampf oder Kohlendioxyd über glühendes Eisen. Je nach den Darstellungsbedingungen hat das Product etwas verschiedene Eigenschaften; am widerstandsfähigsten ist das in sehr hoher Temperatur gewonnene. Bei Behandlung des Eisenoxyduloxyds mit wenig verdünnter Salzsäure geht Eisenchlorür, FeCl_2 , in Lösung und Eisenoxyd, Fe_2O_3 , bleibt zurück; in mehr Salzsäure löst es sich allmählich zu Eisenchlorür FeCl_2 und Eisenchlorid, FeCl_3 . Aus einer solchen Lösung gleicher Aequivalente von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz fällt Alkalilauge einen sammet-schwarzen Niederschlag von Eisenoxyduloxydhydrat (mit ca. 7 Proc. Wassergehalt).

Sowohl das Eisenoxydul, FeO , wie das Eisenoxyd, Fe_2O_3 , haben basischen Charakter und bilden mit Säuren zwei Reihen von Salzen: Eisenoxydul- oder Ferrosalze und Eisenoxyd- oder Ferrisalze. Das Eisenoxydul ist eine starke Base, deren Salze beim Auflösen des Metalls in verdünnten Säuren entstehen und auch durch Reduction der Oxydsalze erhalten werden, in welch' letztere sie jedoch schon an der Luft unter Sauerstoffaufnahme leicht wieder übergehen; sie finden daher als Reductionsmittel eine sehr ausgedehnte Verwendung; in wasserfreiem Zustande sind die Ferrosalze gewöhnlich weiss, in wasserhaltigem grünblau. Das Eisenoxyd ist wie andere Sesquioxyde M_2O_3 eine schwache Base und gibt daher mit schwachen Säuren, wie CO_2 oder SO_2 , keine Salze mehr; wasserfrei sind die Ferrisalze fast farblos, wasserhaltig dagegen gelb oder braun. Andererseits übernimmt das Eisenoxyd, ähnlich der Thonerde Al_2O_3 , starken Basen gegenüber die Functionen einer schwachen Säure und bildet damit salzartige Verbindungen; als eine derartige muss man das Eisenoxyduloxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, betrachten; ebenso lassen sich analoge, meist magnetische und in Octaedern krystallisirende Verbindungen darstellen, die mitunter auch natürlich vorkommen, z. B. Eisenoxydmagnesia $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ („Magnoferrit“); Eisenoxydzinkoxyd $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ („Franklinit“); Eisenoxydkalk:



der sich auf trockenem Wege in grossen Krystallen, wie auch durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit überschüssigem Kalkwasser als braunes Pulver gewinnen lässt; aus demselben Grunde haftet der Fällung, welche man in einer Eisenchloridlösung mit Alkalilauge erhält, Kali oder Natron an, das sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt.

Eisensäure, FeO_4H_2 . Wird dem Eisen noch mehr Sauerstoff zugeführt, als das Sesquioxyd enthält, dann nimmt das so entstehende höhere Oxyd ganz die Eigenschaften einer Säure an, die freilich wie die Mangansäure nicht in freiem Zustande, sondern nur in ihren Salzen bekannt ist. Versucht man sie aus letzteren abzuscheiden, so zerfällt sie in Eisenoxyd und Sauerstoff.

Eisensaures Kali, Kaliumferrat, FeO_4K_2 , resultirt beim raschen Durchleiten eines Chlorstroms durch eine Suspension von Eisenoxydhydrat in concentrirter Kalilauge, wobei sich die Mischung nicht über 40° erwärmen darf; oder beim Zusammenschmelzen von Eisenfeile (ferrum limatum) mit dem doppelten Gewichte Salpeter. Kaliumferrat entsteht auch, wenn man den elektrischen Strom durch concentrirte Kalilauge leitet und eine Gusseisenplatte als positive Elektrode verwendet. Kleine rothschwarze Krystalle, deren concentrirte wässrige Lösung durch Kalilauge gefällt wird. Beim Erwärmen oder beim Aufbewahren gibt die wässrige Lösung Sauerstoff ab unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat.

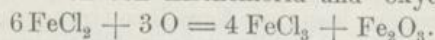
Baryumferrat, $\text{FeO}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, aus der Lösung des vorigen durch Chlorbaryum als dunkelrothes Pulver. Ziemlich beständig, wird es bei vorsichtigem Erwärmen unter Wasseraustritt grün.

Halogenverbindungen des Eisens.

Ferrofluorid, $\text{FeF}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Hellgrüne Krystalle, bei Verdunsten der Lösung von Fe in HF , in Wasser wenig löslich.

Ferrifluorid, $2 \text{FeF}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$. Farblose Krystalle; wasserfrei weisse sublimirbare Würfel.

Ferrochlorid, Eisenchlorür, Fe_2Cl_4 oder FeCl_2 . Auf trockenem Wege am sichersten durch Ueberleiten von ClH über Eisenfeile bei Rothglut, sowie durch Erhitzen von sublimirtem Ferrichlorid in einem Wasserstoffstrome. Kleine, farblose sechsseitige Blättchen, die bei Rothglut schmelzen und sich etwas höher in einen Dampf verflüchtigen, dessen Dichte bei nicht zu hoher Temperatur der Formel Fe_2Cl_4 und bei $13-1500^\circ$ der Formel FeCl_2 entspricht; zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine wässrige Lösung erhält man durch Auflösen von Eisen in Salzsäure; concentrirt man bei Luftabschluss, so bekommt man durchsichtige, monocline Krystalle $\text{FeCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, die an der Luft zerfliessen und über Schwefelsäure verwittern; beim Umkrystallisiren aus heisser starker Salzsäure entstehen Nadeln $\text{FeCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Eine Eisenchlorürlösung nimmt Stickoxyd unter Bildung einer grünbraunen Lösung von $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NO}$ auf, gibt es jedoch beim Erwärmen wieder ab; das wasserfreie Chlorür verschluckt Ammoniak unter Bildung von $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$. Mit Chlorkalium und Chlorammonium entstehen gut krystallisirende Doppelsalze. Eisenchlorür oxydirt sich an der Luft leicht zu einem Gemisch von Eisenchlorid und -oxyd:



Ferrichlorid, Eisenchlorid, Fe_2Cl_6 oder FeCl_3 . Wird wasserfrei durch Ueberleiten von Chlorgas über metallisches Eisen oder Ferrochlorid erhalten und sublimirt beim Erhitzen zu braunrothen hexagonalen Blättchen mit grünem Metallglanz. Siedep. 280° . Die Dampfdichte des Eisenchlorids in einer Chloratmosphäre entspricht zwischen 321° und 442° ziemlich constant der Formel Fe_2Cl_6 , gegen 1000° tritt Dissociation ein. In Wasser löst sich das zerfliessliche, auch in Alkohol und Aether lösliche Chlorid unter Bildung von Hydraten und unter Wärmeentwicklung auf. Die wässrige Lösung erhält man am besten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Eisenchlorür; oder auch durch Oxydation der letzteren mit Königswasser sowie beim Auflösen von Eisenoxyd, resp. -hydrat in Salzsäure. Aus der rothbraunen Lösung krystallisiren je nach deren Concentration Hydrate von verschiedenem Wassergehalt aus; beträgt das spec. Gew. bei $25^\circ = 1.67$, so erhält man eine gelbe, krystallinische Masse $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$, die nicht so zerfliesslich ist, wie das wasserfreie Chlorid. Der schwachen Basicität des Eisensesquioxids entsprechend, erleidet das wasserhaltige Salz beim Erhitzen theilweise Zersetzung: es entweicht Wasser und Salzsäure, Fe_2Cl_6 sublimirt, und Eisenoxyd hinterbleibt. Die verdünnte wässrige Lösung spaltet sich leicht in Salzsäure und colloidales Eisenoxydhydrat.

Lösliche basische Eisenchloride entstehen beim Auflösen von frisch bereitetem Eisenoxydhydrat in Eisenchlorid, unlösliche durch Oxydation von Eisenchlorürlösung an der Luft oder mit Salpetersäure (ohne ClH).

Ferroferrichlorid, $\text{Fe}_3\text{Cl}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen des magnetischen Eisenoxyds in starker Salzsäure und Eindunsten der gelben Lösung über Schwefelsäure; zerfliessliche Krystallwarzen.

Ferrobromid, Eisenbromür, FeBr_2 . Gelbgrüne, wasserlösliche Masse; krystallisirt mit $6\text{H}_2\text{O}$ in sechsseitigen zerfliesslichen Tafeln.

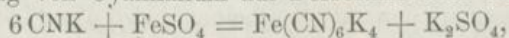
Ferribromid, FeBr_3 . Aus Fe und Br in Ueberschuss; zerfliesslich und nicht ganz unzersetzt sublimirbar, verliert Brom auch beim Kochen mit Wasser.

Ferrojodid, Eisenjodür, FeJ_2 . Beim Erhitzen seiner Elemente als blättrige, zerfliessliche Masse; die wässrige Lösung entsteht durch Digeriren von Eisenfeile, Jod und Wasser, und liefert hellgrüne Krystalle $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Man verwendet das ferrum jodatum zur Darstellung der Alkaliiodide und zu medicinischen Zwecken. Ein Ferrijodid ist nicht genauer bekannt.

Cyanverbindungen des Eisens.

Eisencyanür, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, ist nicht in reinem Zustande bekannt, und ein „Eisencyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_3$ “ lässt sich auf nassem Wege nicht gewinnen, vielmehr werden Eisenoxydhydrat und Blausäure, als schwache Base und schwache Säure, jedes für sich abgeschieden. Zahlreich und wichtig sind dagegen die zum Theil sehr beständigen Doppelcyanide des Eisens, unter denen das Ferrocyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ ($= \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$), als Ausgangsmaterial für die Darstellung der übrigen Doppelcyanide, wie der Cyanverbindungen überhaupt, in erster Linie steht. Bei der Oxydation geht dieses Salz in das Ferricyanalkalium, $\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6$ über, das Vorbild einer zweiten Reihe von Doppelcyaniden. Den beiden Salzen wird durch concentrirte Salzsäure das Alkali entzogen, und man erhält die zugehörigen Säuren, den Ferrocyanwasserstoff, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$, oder Ferricyanwasserstoff, $\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{H}_6$. Ferner lässt sich das Alkali der genannten Salze (oder der Wasserstoff der zwei Säuren) durch zahlreiche andere Metalle ersetzen.

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$. Entsteht bei Einwirkung von Cyankalium auf Ferrosalze oder $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

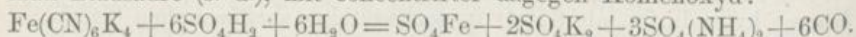


ferner aus Cyankalium und Eisen oder Eisensulfiden.

In grösseren Mengen stellt man es dar, indem man Pottasche schmilzt und in die hellrothglühende Masse scharf getrocknete, stickstoffhaltige thierische Abfälle mit Eisenfeile oder Eisenspähnen einträgt; in der Schmelze bilden sich hierbei Cyankalium, CNK, und Schwefeleisenkalium, $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{SK}_2$, die sich beim Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser zu Ferrocyanalkalium umsetzen. Man dampft ein und reinigt durch Umkrystallisiren. Neuerdings wird das Ferrocyanalkalium auch aus der Gasreinigungsmasse, die wechselnde Mengen von Berlinerblau und Rhodanammonium enthält, aus dem erstgenannten Präparat (durch Ferrocyanalcium hindurch) gewonnen.

Das Ferrocyanalkalium bildet wasserhaltige, citronengelbe, monocline Tafeln, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, von quadratischem Habitus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa vier Theile Wasser lösen, bei 100° in

zwei Theilen. Es verliert sein Krystallwasser schon unterhalb 100°; geschmolzen zerfällt es unter Bildung von Cyankalium (s. d.), zu dessen Fabrication es daher benutzt wird. Mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Blausäure (s. d.), mit concentrirter dagegen Kohlenoxyd:



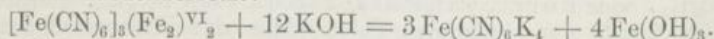
Ferrocyankalium wird als Reagenz im Laboratorium benutzt, z. B. auf Eisenoxydsalze (s. Berlinerblau) oder Kupfersalze (s. Ferrocyan kupfer). In der Technik verwendet man es als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Berlinerblau, Ferricyankalium und Cyankalium.

Ferrocyanwasserstoff, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$, fällt als weisses Krystallpulver aus, wenn man die gesättigte wässrige Lösung von Ferrocyankalium mit viel concentrirter Salzsäure versetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich, wird die Säure aus der alkoholischen Lösung durch Aether wieder abgeschieden. Die „Ferrocyanverbindungen“ sind nichts anderes, als Salze dieser Säure, auch „Ferrocyanide“ genannt.

Ferrocyanwasserstoffsäures Eisenoxyd, Ferriferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3(\text{Fe}_2)_2$. Dieses Salz, als Farbstoff Berlinerblau genannt, wird am reinsten durch Vermischen der Lösungen von Ferrocyanwasserstoff, weniger gut von nicht überschüssigem Ferrocyankalium mit Eisenoxydsalz gewonnen und bildet eine wasserhaltige, dunkelblaue, amorphe Fällung:



In Wasser, Alkohol und verdünnten anorganischen Säuren unlöslich; durch Verdunsten seiner Lösung in concentrirter Salzsäure lässt es sich umkrystallisiren. In Oxalsäure löst es sich mit blauer und in neutralem Ammoniumtartrat mit violetter Farbe auf (Tinten). Durch Alkalilauge wird das Berlinerblau wieder in Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium zurückzersetzt:



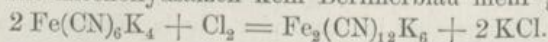
Lösliches Berlinerblau, Dikaliumferriferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2(\text{Fe}_2)^{\text{VI}}\text{K}_2$, bildet sich beim Eingiessen einer Eisenoxydlösung in überschüssiges Ferrocyankalium. Es fällt bei Gegenwart von Salzen aus, löst sich aber in reinem Wasser wieder auf; anscheinend wird diese Löslichkeit durch Anhaften von Alkalisalzen bedingt und verschwindet durch Behandlung mit Alkohol oder Trocknen bei 100°.

Ferroferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{Fe}^{\text{II}}_2$, weisser, amorpher Niederschlag, aus Ferrocyanwasserstoff und Eisenoxydulsalzen, wird an der Luft blau.

Kaliumferroferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{Fe}^{\text{II}}\text{K}_2$, entsteht bei Einwirkung von Ferrocyankalium auf Eisenoxydulsalze; beim Abdestilliren von Blausäure aus Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure.

Ferrocyan kupfer, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}_2$, rothbrauner, voluminöser Niederschlag aus Ferrocyankalium mit Kupfersalzen (empfindliche Reaction).

Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ oder $\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6$. Zur Darstellung leitet man Chlorgas in eine Lösung von Ferrocyankalium ein oder auch über das feste, nahezu entwässerte Salz, bis dasselbe mit Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau mehr gibt:



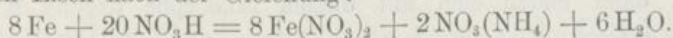
Wasserfrei krystallisirende, dunkelrothe, rhombische Prismen. Dieselben lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in drei Theilen Wasser, bei 100° in 1·3 Theilen; in Alkohol unlöslich.

Ferricyanwasserstoff, $\text{Fe}_3(\text{CN})_{12}\text{H}_6$, aus Ferricyankalium durch concentrirte Salzsäure; wasser- und alkohollösliche, zersetzliche Krystalle.

Ferrocyanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}_2)^{\text{VI}}$. Dem Berlinerblau ähnlicher Farbstoff, auch Turnbulla-Blau genannt: aus Ferrocyanalkalium durch eine Mischung von Ferro- und Ferrisalzen, oder aus Ferricyankalium mit Eisenoxydsalzen. Durch Kalilauge wird Turnbulla-Blau in Ferrocyanalkalium und Eisenoxyduloxyhydrat zerlegt.

Salze des Eisens mit Oxysäuren.

Ferronitrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. In kalter sehr verdünnter Salpetersäure löst sich Eisen nach der Gleichung:



Zersetzt man Ferrosulfat mit Baryumnitrat: $\text{FeSO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, so erhält man aus dem bei Winterkälte im Vacuum über Schwefelsäure verdunsteten Filtrat sehr unbeständige Krystalle, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$.

Ferrinitrat, $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$. Setzt sich aus der braunen Auflösung des Eisens in Salpetersäure, bei weiterem Zusatz der letzteren, je nach der Concentration in farblosen Würfeln mit 12 H_2O , oder in farblosen monoclinen Prismen mit 18 H_2O ab. Zerfliesslich; die braune Lösung scheidet beim Kochen basische, unlösliche Nitrate ab.

Ferrocyanat, kohlensaures Eisenoxydul, FeCO_3 , findet sich natürlich als rhomboëdrischer Spatheisenstein, dem jedoch fast stets die isomorphen Carbonate des Manganoxyduls, Kalks und der Magnesia beigemengt sind; dasselbe ist ein für die Darstellung manganhaltiger, phosphorfreier Eisensorten werthvolles, leicht reducirtbares Eisenerz. Ist ihm Thon beigemengt, so tritt es ohne deutlich krystallinische Structur als „Sphaerosiderit“ auf. In kohlensäurehaltigem Wasser als Ferrobicarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ gelöst, findet es sich in den „Eisen-“ oder „Stahlwassern“. Aus Eisenoxydulsalzlösungen wird durch Alkalicarbonate ein weisser Niederschlag FeCO_3 gefällt, der sich an der Luft und in sauerstoffhaltigem Wasser unter Bildung von Eisenoxydhydrat rasch färbt.

Ferrosulfat, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, FeSO_4 . Dieses Salz, welches mehrfache technische Verwendung (Tinte, Färberei: Darstellung von Berlinerblau, Reduction von Indigo, ferner zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure, zur Ausfällung von Gold) hat, wird beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure erhalten und im Grossen dargestellt, indem man Eisenkies FeS_2 gelinde röstet, das gebildete FeS in angefeuchteten Haufen einige Zeit der Luft aussetzt und dann mit Wasser auslaugt. Nach hinlänglichem Eindampfen erhält man den leicht löslichen Eisenvitriol $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, in durchsichtigen, hellgrünblauen, monoclinen Prismen (Fig. 137); dieselben verwittern etwas in trockener Luft, in feuchter überziehen sie sich in Folge von Oxydation mit einer Schicht von basischem Ferrisulfat $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_2$; aus demselben Grunde trübt sich die wässrige Lösung. Bei 100° verliert der Eisenvitriol 6 H_2O , das letzte Wassermolecül entweicht dagegen

erst bei 300° , indem ein weisses Pulver zurückerbleibt; glüht man dieses an der Luft, so entsteht zuerst basisches Ferrisulfat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, und schliesslich Eisenoxyd, Colcothar (vgl. S. 386). 100 Theile Wasser lösen bei $15^{\circ} = 70$ Theile, bei $100^{\circ} = 330$ Theile des krystallisirten Eisenvitriols. In concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol löst er

Fig. 137.



krystall, dann bilden sich mit diesem isomorphe triline Krystalle $\text{FeSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Eisenvitriol absorbirt unter Braunwerden der Lösung Stickoxyd NO (worauf der Nachweis von NO_2H und NO_2 beruht) und gibt dasselbe beim Erwärmen wieder ab; die bei der Absorption gebildete Verbindung ist sehr unbeständig, scheidet sich jedoch auf Zusatz von Alkohol zu der abgekühlten Lösung in kleinen braunen Krystallen ab.

Mit anderen Sulfaten bildet der Eisenvitriol gut krystallisirende Doppelsalze: Ammoniumferrosulfat, $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt beim Erkalten der Lösung seiner Bestandtheile in wenig heissem Wasser in hellgrünblauen, monoclinen Krystallen aus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa dem fünffachen Gewichte Wasser lösen. Das Salz ist weit luftbeständiger wie der Eisenvitriol und findet daher mannigfache Verwendung beim Titriren. Man erhält es hierzu am sichersten rein und frei von eingeschlossener Mutterlauge durch Ausfällen seiner wässrigen Lösung mit Alkohol, Abfiltriren und Trocknen an der Luft.

Ferrisulfat, schwefelsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Wird durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure oder durch Oxydation des Eisenvitriols mit Salpetersäure, unter Zusatz von Schwefelsäure ($2\text{FeSO}_4 + \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{O} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$), dargestellt. Das wasserhaltige Sulfat hat dunkelbraune Färbung; wasserfrei erscheint es weiss und ist zähflüssig in Wasser, unlöslich in Schwefelsäure. Die basischen Ferrisulfate, z. B. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, entstehen u. a. beim Kochen einer Lösung von neutralem Ferrisulfat mit viel Wasser, und sind in Wasser nicht löslich. Mit den Alkalisulfaten bildet Ferrisulfat, wie schwefelsaure Thonerde, Alaune.

Eisenammoniakalaun, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus der Mischung der gelösten Componenten in blavioioletten Octaedern; ebenso der an der Luft verwitternde Eisenkalialaun.

Ferrophosphat, phosphorsaures Eisenoxydul, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, findet sich in blaugefärbten Prismen als Vivianit, und fällt aus einer Eisenoxydullösung als weisser amorpher Niederschlag, der sich an der Luft rasch bläut, indem er in Ferroferriphosphat übergeht.

Ferriphosphat, phosphorsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, bildet sich auf Zusatz von phosphorsaurem Natron zu Eisenchlorid Fe_2Cl_6 als weissgelbe Fällung, die sich in der Kälte leicht in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure auflöst. Basische Phosphate finden sich in der Natur häufig als Beimengungen des Brauneisensteins.

Ferriarseniate treten mineralisch in mehreren Formen auf (Skorodit, Eisensinter, Würfelerz).

Eisensilicate kommen häufig, besonders in Form von Doppelsilicaten mineralisch vor; dabei übernimmt das Eisen entweder, indem es in der zweiwerthigen Ferroform auftritt, die Rolle der Erdalkalimetalle etc., oder es verhält sich, in der dreiwerthigen Ferriform, ganz wie Aluminium.

Schwefelverbindungen des Eisens.

Eisensulfür, Eisenmonosulfid, Einfach Schwefeleisen, FeS . Kommt mitunter als „Troilit“ in Meteoriten vor. Am leichtesten erhält man es durch Zusammenschmelzen und Glühen von 3 Theilen reiner Eisenfeile und 2 Theilen Schwefel in einem bedeckten Tiegel. Es bildet eine gelbbraune, metallglänzende, krystallinische Masse vom specif. Gew. 4.7. Durch Glühen für sich oder im Wasserstoffstrome wird es nicht zersetzt, beim Rösten an der Luft geht es zunächst in Ferrosulfat, hierauf in Eisenoxyd über. Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird schon in der Kälte aus dem Schwefeleisen Schwefelwasserstoffgas entwickelt, zu dessen Darstellung man es daher braucht (S. 171). — Ein grünschwarzes, wasserhaltiges, amorphes Eisenmonosulfid wird durch Schwefelalkalien aus Ferrosalzen ausgefällt; aus Ferrisalzen gemischt mit Schwefel, indem diese zuerst reducirt werden. Dasselbe Sulfid entsteht auch, wenn man Eisenfeile und Schwefel mit Wasser zu einem Brei anrührt.

Eisensesquisulfid, Fe_2S_3 . Bildet sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisensesquioxid unterhalb 100° , sowie auch durch schwaches Glühen des Monosulfids oder des Eisens mit Schwefel als gelbgrüne Masse. Vom Eisensesquisulfid leiten sich mehrere Salze eines, für sich nicht bekannten Sulhydrats $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{SH}_2$ ab, z. B. $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ Kupferkies. Der Magnetkies kann als eine Verbindung des Sesquisulfids mit dem Monosulfid, also Fe_3S_4 nach etwas schwankenden Verhältnissen, betrachtet werden.

Eisendisulfid, Zweifach Schwefeleisen, FeS_2 . Findet sich sehr verbreitet in messinggelben, stark glänzenden Krystallen (Würfeln oder Pentagondodekaedern) als Schwefelkies oder **Pyrit**. Derselbe dient als wesentlichstes Material zur Entwicklung des Schwefeldioxyds in den Röstöfen der Schwefelsäurefabriken (S. 175), sowie zur Darstellung des Eisenvitriols (S. 391). In rhombischen Krystallen findet sich das Eisendisulfid gleichfalls ziemlich verbreitet als **Markasit**. Künstlich erhält man es, wenn man Eisen mit viel Schwefel nicht bis zum Glühen erhitzt. Beim starken Glühen für sich geht es in Magnetkies, im Wasserstoffstrome dagegen in Eisenmonosulfid über.

Die Selenide und Telluride des Eisens sind nur wenig untersucht.

Man kennt Verbindungen des Eisens mit Stickstoff (Fe_2N , aus Ammoniak und Eisen bei Glühhitze), Phosphor (in den Verhältnissen Fe_3P , FeP und Fe_3P_4) und Arsen (FeAs_2 , als Arseneisen natürlich vorkommende rhombische Krystalle; FeAsS rhombischer Arsenikkies oder Misspickel).

Auch Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff, Bor und Silicium sind dargestellt worden und von Interesse im Hinblick auf die Zusammensetzung des Gusseisens und des Stahls.

Eisencarbid, Fe_3C , weissglänzende, bisweilen millimeterlange Blättchen, ist dem Mangancarbid an die Seite zu stellen, von dem es sich durch grössere Indifferenz gegen Lösungsmittel auszeichnet. Der geglühte Stahl ist ein Gemenge von krystallisiertem Eisen und Kohleneisen. Eisencarbid zerfällt in der Wärme in Kohle und kohlenarmes Eisen. Auch von verdünnten Säuren wird es angegriffen.

Eisensilicid, Fe_3Si , ist durch seine Härte ausgezeichnet. Kleine prismatische Krystalle. Direct aus Eisen und Silicium erhältlich, die sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zu einer weissen spröden Legirung verbinden.

Kohlenoxydeisen $\text{Fe}(\text{CO})_5$, durch 24-stündige Einwirkung von CO auf fein zertheiltes Eisen, bei gewöhnlicher Temperatur und unter schliesslichem Erwärmen auf 120° . Gelbe nadelige Krystalle, die bei -21° schmelzen und bei 102.8° ohne Zersetzung sieden. Durch Einwirkung des Lichts geht das Eisenpentacarbonyl in goldfarbige Krystalle $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ über, die beim Erhitzen neben Fe und CO wieder Pentacarbonyl liefern.

Der Nachweis des Eisens ist auch in Anwesenheit aller anderen Metalle keiner Schwierigkeit unterworfen. Charakteristisch sind die Fällbarkeit seines Oxydhydrats durch Ammoniak auch in Gegenwart von Ammoniaksalzen (Unterschied und Trennung von Kobalt, Nickel, Mangan und von den Erdalkalien und Alkalien), sowie die in Salzsäure unlöslichen blauen Niederschläge: der Eisenoxydsalze mit Ferrocyanium, der Eisenoxydsalzlösung mit Ferricyanion. Von Co, Ni und Mn trennt man das Eisen am sichersten, wenn man die Lösung der neutralen Salze mit Natriumacetat vermischt und aufkocht, wobei in Folge der Zersetzung des Ferriacetats nur Eisenoxydhydrat niedergeschlagen wird. Die Oxyhydrate von Aluminium, Zink und Chrom sind in kalter Natronlauge löslich und hierdurch von dem unlöslichen Eisenoxydhydrat trennbar. Die Metalle der Arsen- und Bleigruppe werden vom Eisen mit Hilfe ihrer in verdünnten Säuren unlöslichen Sulfide geschieden; das Eisen bleibt dann, mit den obengenannten Metallen seiner Gruppe in Lösung, und wird, nach dem Neutralisiren durch Ammoniak, mittelst Schwefelammonium als Sulfid ausgefällt. Dieses ist selbst in sehr verdünnter Salzsäure löslich und auch hierdurch von den weit schwerer löslichen Sulfiden des Kobalts und Nickels trennbar.

Das Eisen wird in der Regel als Oxyd Fe_2O_3 gewogen, welches man durch Glühen des Oxydhydrats gewinnt. Eisenoxydulverbindungen bestimmt man ebenso, nachdem man sie zunächst in Oxydlösungen übergeführt hat; oder man benutzt in diesem Falle maassanalytische Methoden (Titration mit Kaliumpermanganat). Umgekehrt reducirt man Eisenoxydsalze, um sie titrimetrisch zu untersuchen, am bequemsten zuerst mit Hilfe von Zink zu Oxydulverbindungen.

36. Nickel.

Ni = 58.9.

In Europa wurde das Nickel erst 1751 durch Cronstedt genauer bekannt, während man im Orient Nickelkupferlegirungen, vermuthlich durch gemeinsame Verarbeitung eines Gemenges von Nickel- und Kupfererzen erhalten, schon seit dem Alterthum zu Münzen und Aehnlichem benutzte. Die Schweiz führte Nickelmünzen 1850 ein, Deutschland 1873 (mit 25 Proc. Ni und 75 Proc. Cu). Gediegen trifft man das Metall nur im Meteoreisen an. Seine namhaftesten Erze sind: das KupfERNICKEL (Rothnickelkies) NiAs , bisweilen hexagonale Pyramiden, meist trauben- oder nierenförmige, hellkupferrothe Massen; dasselbe wurde früher für Arsenkupfer gehalten und bekam den Spottnamen „Nickel“ wegen der vergeblichen Versuche Kupfer daraus zu gewinnen. Ferner der regulär krystallisirende Nickelglanz $\text{NiAs}_2 \cdot \text{NiS}_2$, der gewöhnlich derb in silberweissen oder stahlgrauen Aggregaten auftritt. Nickelsilicate, welche zur Gewinnung von grösseren Mengen des Metalls dienen, sind der uralische Rewdanskite mit 16–18 Proc. Nickel, $(\text{Ni, Fe, Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ und der neucealedonische Garnierit mit 10–20 Proc. Nickel, $2(\text{Ni, Mg})\text{Si}_4\text{O}_{13} + 3\text{H}_2\text{O}$. Auch andere Erze oder die Rückstände von deren Verarbeitung z. B. die Kobaltspeise der Blaufarbenwerke und der bei der Verhüttung von Kupferschiefen erhaltene Nickelvitriol bilden das Material der Nickelherstellung.

Die Nickelsilicate verschmilzt man direct mit Coaks und basischen Zuschlägen zu kohle- und eisenhaltigem Rohnickel, welches man im Martinofen unter Verschlackung von Eisen, Mangan und Silicium entkohlt; man verwendet hierbei vorgewärmten Gebläsewind und entfernt zuletzt einen Sauerstoffüberschuss durch Zusatz von wenig Rohnickel. Schwefelhaltige Nickelerze werden zunächst zur Erhöhung des Nickelgehalts und Beseitigung der übrigen Metalle durch Verschlackung auf einen „Stein“, die arsenhaltigen auf „Speise“ verschmolzen, und aus diesen Producten dann auf trockenem oder nassem Wege Nickel oder eine Legirung desselben mit Kupfer gewonnen. Reines Nickel erhält man durch Reduction des Chlorürs im Wasserstoffstrom oder Glühen des Oxalats (aus Garnierit etc.) bei Luftabschluss und Schmelzen des Glührückstandes. Neuerdings ist auch das leichtflüchtige Nickelcarbonyl (Kohlenoxydnickel s. u.) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zur Gewinnung des Nickels in Vorschlag gebracht worden: man reducirt nickelhaltige Röstproducte oder Erze durch Gase bei niedriger Temperatur, und leitet über das Reductionsproduct bei 150° Kohlenoxyd; das übergehende Nickelcarbonyl wird durch Erhitzen auf 200° zerlegt. — Die alljährlich zunehmende Nickelproduction belief sich 1892 auf ungefähr 5500 Tonnen.

Das Nickel ist ein weissgraues, stark silberglänzendes Metall, weich und politurfähig, fester als Kupfer, kaum weniger dehnbar wie dieses und, gleich dem Eisen, schweisbar. Spec. Gew. 8.9. Es hat magnetische Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1500° und wird durch einen Kohlenstoffgehalt hinabgedrückt. Beim Schmelzen absorbiert das Nickel in noch höherem Grade wie Kobalt Gase, namentlich Kohlenoxyd, wodurch es seine Dehnbarkeit verliert und poröse Beschaffenheit annimmt. Der Zusatz von etwas Magnesium verhindert diese Störungen (Fleitmann); man kann dem Nickeloxyd vor der Reduction auch etwas

Braunstein zugeben. Beim Glühen an der Luft nimmt Nickel nur schwer Sauerstoff auf und selbst ein mit glühender Kohle zusammengebundener Nickeldraht ist in Sauerstoff nicht leicht zu entzünden. Den Wasserdampf zersetzt Nickel in der Glühhitze nur langsam unter Bildung von Nickeloxydul. In verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich nur sehr allmählich mit Wasserstoffentwicklung auf, sehr leicht dagegen in verdünnter Salpetersäure.

Die galvanische Vernickelung des Eisens und anderer Metalle, um dieselben vor Rosten etc. zu bewahren, wird gewöhnlich mit einer reinen, gesättigten Lösung von Nickelammoniumsulfat so ausgeführt, dass man die zu überziehenden Objecte als negative Elektroden in das genannte Bad eintaucht und als positive Elektrode eine Platte aus metallischem Nickel verwendet. Letzteres löst sich in dem Maasse auf, in welchem es aus der Lösung auf der negativen Electrode niedergeschlagen wird, so dass das Bad stets die nämliche Stärke und Neutralität behält. — Das Nickel wird neuerdings auch im Grossen zu Blechen (Schalen, Tiegeln) und Drähten verarbeitet und zur Plattirung des Eisens benutzt. — Die Verwendung des Nickels zu Münzlegirungen mit Kupfer, womit es sich sehr leicht vereinigt, wurde bereits oben erwähnt; die wichtigste Legirung des Nickels ist das höchst politurfähige und luftbeständige Neusilber oder Argenta n (Packfong, Weisskupfer) mit etwa 15—20 Proc. Nickel, 50—70 Proc. Kupfer und 20—30 Proc. Zink, welches sich walzen, oder zu Draht ausziehen sowie giessen lässt; die Giessbarkeit nimmt durch Cadmium-, Blei- oder Zinngehalt noch zu. Das Alfenide (Christoffe) des Handels ist galvanisch versilbertes Neusilber mit etwa 2 Proc. Silber. Nickel (3 Proc.) wird neuerdings viel mit Stahl oder Flusseisen legirt, wodurch man ein an Festigkeit und Geschmeidigkeit alle anderen übertreffendes Material für Panzerplatten erhält.

Sauerstoffverbindungen des Nickels.

Nickeloxydul, NiO . Findet sich als Bunsenit in durchsichtigen, grünen Reguläroctaedern vom spec. Gew. 6.4. Als grünes Pulver erhält man es durch starkes Glühen des Hydroxyds, Carbonats oder Nitrats; beim Erhitzen wird es vorübergehend dunkelgelb. Sehr stark geglühtes Oxydul, besonders in krystallinischer Form, widersteht der Einwirkung von Säuren. Nickeloxydulhydrat $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird aus Nickeloxydulsalzen durch Alkalien als apfelgrüner, in Wasser nur sehr wenig löslicher Niederschlag gefällt, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, aber mit blauer Farbe löslich in Ammoniak.

Nickelsesquioxid (Nickelperoxyd), Ni_2O_3 , entsteht durch Zersetzung des Nitrats oder Chlorats bei möglichst tiefer Temperatur, als schwarzes Pulver vom specif. Gew. 4.8. Beim Glühen an der Luft geht es in Oxydul über und wird hierzu auch durch Wasserstoff bei etwa 200° reducirt. Nickeloxydhydrat, $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$, bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes Oxydulhydrat, oder beim Erwärmen der Lösung eines Nickeloxydulsalzes mit alkalischem Hypochlorit als voluminöser, tintenschwarzer Niederschlag. Behandelt man eine Lösung von Nickel und Kobalt mit überschüssigem Cyan-

kalium, so ändert sich das Nickelkaliumcyanid nach kurzem Aufkochen nicht, während das Kobaltcyanidkalium $\text{Co}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$ liefert; versetzt man nun mit Natronlauge und Natriumhypochloritlösung (oder leitet Chlor ein), so wird nur das Nickel als schwarzes Oxydhydrat gefällt.

Die Salze des Nickels entsprechen dem Oxydul NiO und sind wasserfrei meistens gelbbraun, wasserhaltig grün. Wie die Kobaltsalze haben auch die Nickelsalze schwach saure Reaction und einen metallisch herben Geschmack. Das Nickelsesquioxid verhält sich wie ein Hyperoxyd und bildet keine Salze.

Halogenverbindungen des Nickels.

Nickelfluorür, $\text{NiF}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, mattgrüne Krystalle, durch kochendes Wasser zersetzlich.

Nickelchlorür, NiCl_2 . Glüht man pulverförmiges Nickel in Chlorgas, so verbrennt es energisch unter Bildung goldglänzender, leicht sublimirender Schuppen NiCl_2 . Dieselben sind hygroskopisch und in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löslich. Aus der concentrirten wässrigen Lösung erhält man grüne monocline Prismen, $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, leicht in Wasser und in Weingeist löslich. Durch Ueberleiten von Ammoniakgas über wasserfreies Nickelchlorür oder Auflösen desselben in wässrigem Ammoniak und Erkaltenlassen, resp. Ausfällen durch Alkohol bekommt man Nickelchlorür-Ammoniak, $\text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_3$, als blaustichiges zerfliessliches Pulver oder durchscheinende dunkelblaue Octaeder; dieselben lassen sich nur in gut verschlossenen Gefässen ohne Ammoniakverlust aufbewahren und lösen sich in einer nicht zu grossen Menge kalten Wassers unzersetzt; bei 120° gehen sie in $\text{NiCl}_2 + 2\text{NH}_3$ über.

Das goldglänzende Nickelbromür, NiBr_2 , und das eisenschwarze Nickeljodür NiJ_2 , gehen unter Wärmeaufnahme in grüne oder blaugrüne zerfliessliche Krystalle über.

Nickelcyanür, Cyannickel, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, hellgrüner wasserhaltiger Niederschlag, in Cyankalium löslich zu $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$, rothgelbe monocline Säulen; aus diesem Doppelcyanid und ähnlichen des Nickels wird durch Säuren wieder Cyannickel abgeschieden. Das letztere weicht in seinem Verhalten in charakteristischer Weise vom Kobaltcyanür (s. o.) ab.

Salze des Nickels mit Oxysäuren.

Nickelnitrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, grüne monocline Tafeln, zerfliesslich und in 2 Theilen H_2O löslich. Versetzt man die heisse, conc. Lösung mit viel conc. NH_3 , so krystallisirt $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Nickelsulfat, NiSO_4 . Krystallisirt aus Wasser bei Zimmertemperatur in grünen rhombischen Prismen $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, isomorph mit Bittersalz etc. In 3 Theilen Wasser löslich. Aus schwefelsaurer Lösung in quadratischen Pyramiden $\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Eine pulverförmige blauweisse Ammoniakverbindung ist $\text{NiSO}_4 + 6\text{NH}_3$, eine aus wässrigem Ammoniak quadratisch krystallisirte dunkelblaue Verbindung $\text{NiSO}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Doppelsalz: $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, monoclines Nickelammoniumsulfat, wird durch Mischen von

Nickelsulfat- und Ammoniumsulfatlösungen erhalten, ist in Wasser ziemlich schwer löslich (bei 20° braucht wasserfreies Salz 17 Theile Wasser) und dient zur galvanischen Vernickelung; in einer sauren Ammoniumsulfatlösung ist es fast unlöslich.

Nickelcarbonat, NiCO_3 . Aus NiCl_2 -Lösung und CO_2 bei 150°; grüne mikroskopische Rhomboeder.

Nickelsilicate haben als natürliche Vorkommnisse (s. o.) Bedeutung für die Nickelgewinnung.

Schwefelverbindungen des Nickels.

Nickelmonosulfid, Schwefelnickel, NiS , findet sich als messinggelbe, rhomboedrische Nickelblende und entsteht aus seinen Elementen unter lebhafter Verbrennungsercheinung; in Salz- und Schwefelsäure löst es sich nicht auf, wohl aber in NO_3H und Königswasser. Aus Nickeloxydulsalzen fällt braunschwarzes, wasserhaltiges Nickelsulfid durch Schwefelalkalien, in einem Ueberschuss der letzteren etwas löslich, jedoch durch Essigsäure abscheidbar, ebenso beim Stehen an der Luft; dasselbe oxydirt sich in feuchtem Zustande langsam an der letzteren. Durch Erhitzen mit Natriumthiosulfat fällt ein an der Luft ganz beständiges und auch in erwärmter Salzsäure unlösliches Nickelsulfid aus.

Nickelphosphide von wechselnder Zusammensetzung entstehen, wenn man Phosphor zu glühendem Nickel bringt. Die Nickelarsenide gehören zu den wichtigsten Nickelerzen (s. o.); man kennt namentlich den Rothnickelkies (Kupfernichel), NiAs , Weissnickelkies (rhombisch oder auch regulär als „Chloanthit“), NiAs_2 , Arsennickelglanz, NiAsS ; hierher gehört auch das Antimonnickel, NiSb . Durch Zusammenschmelzen von Nickel und Arsen etc. lassen sich diese und ähnliche Verbindungen leicht herstellen.

Das Nickelsilicid, Ni_2Si , gleicht in Bezug auf Darstellung und Eigenschaften dem Eisensilicid.

Kohlenoxydnickel, Ni(CO)_4 . Lässt man pulverförmiges, durch Reduction von Nickeloxydul mit Wasserstoff bei 400° dargestelltes Nickel in einem Strom von CO erkalten, so wird unterhalb 100° letzteres Gas absorbiert und es verflüchtigt sich dann Ni(CO)_4 . Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, $D_{17} = 1.3185$. Erstarrt bei -25° nadelförmig krystallinisch, siedet bei $+43^\circ$, hat bei 50° die obiger Formel entsprechende Dampfdichte 6 und zersetzt sich bei 60° unter Explosion. Diese interessante, an die „Organometalle“ ($\text{Zn(CH}_3)_2$, etc.) erinnernde Verbindung wurde 1890 von Mond, Langer und F. Quincke entdeckt. —

Die ausserordentlich grosse Atomrefraction des Nickels im Kohlenoxydnickel deutet auf die Achtwerthigkeit des Nickelatoms in demselben hin, was der Stellung dieses Elements in der achten Gruppe des periodischen Systems entspricht.

Wie das Kobalt wird auch das Nickel von den übrigen Metallen mit Hilfe seines schwer löslichen Sulfids getrennt; neben dem Kobalt erkennt man es an der voluminösen tintenschwarzen Fällung von Nickeloxydhydrat (s. o.) durch Chlor oder Hypochlorite aus der vorher mit Cyankalium behandelten Lösung beider Metalle. Zur Trennung derselben kann man auch das Kobalt als Kaliumkobaltinitrit (s. o.) ausfällen. Das Nickel wird entweder als Metall oder Oxydul, mitunter auch als wasserfreies Sulfat gewogen.

37. Kobalt.

Co = 59.6.

Das Kobalt findet sich in der Natur spärlich vor und wurde als gediegenes Metall bisher nur in Meteoriten und durch die Spectralanalyse in der Sonnenphotosphäre nachgewiesen. Die beiden wichtigsten Kobalterze sind der regulär krystallisirende Speiskobalt, CoAs_2 , der bis zu 25 Proc. Kobalt daneben aber stets Eisen und Nickel enthält; und der gleichfalls reguläre röthlich silberweisse Kobaltglanz, $\text{CoAs}_2 \cdot \text{CoS}_2$ (in welchem das Kobalt theilweise durch Eisen, auch durch Nickel vertreten ist) mit 30 bis 35 Proc. Kobalt. Der Name des Metalls leitet sich von „Kobold“ ab, welche geringschätzende Bezeichnung die Bergleute Erzen gaben, aus denen man sehr lange trotz ihres schönen Glanzes kein Metall abzuschneiden vermochte. Als eigenthümliches Metall wurde das Kobalt 1735 von dem schwedischen Chemiker Brandt charakterisirt und obwohl noch unrein, dargestellt; seine Verwendung zu Glasflüssen kannte man schon im Alterthum, die eigentliche Fabrication der „Smalte“, eines durch Kobalt intensiv blau gefärbten Glases, welches man fein gemahlen als Anstrichfarbe benutzt, ist jedoch neueren Datums.

Unter „Safflor“ versteht man die durch Rösten unter Zusatz von Kohle vom Schwefel und Arsen grösstentheils befreiten Kobalterze, welche neben Kobaltoxyd noch Arsen und Nickel, sowie etwas Mangan, Wismuthoxyd etc. enthalten. Reines Kobalt lässt sich durch verschiedene Verfahren gewinnen. Man kann z. B. erst die übrigen Metalle theils auf trockenem, theils auf nassem Wege (durch Schwefelwasserstoff) abscheiden, dann das Kobalt vom Nickel trennen, indem man Kaliumkobaltinitrit ausfällt; dieses führt man durch Kochen mit Natronlauge in das Oxydhydrat über und reducirt letzteres, oder auch das Chlorid, durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Lässt man die ammoniakalische Lösung von Kobaltosalat und Nickelosalat an der Luft stehen, so scheidet sich letzteres vollständig aus, während die kobalthaltige Lösung nach dem Eindampfen und Glühen des Rückstandes unter Luftabschluss reines Kobalt liefert. Durch Chlor oder Chlorkalk wird aus Lösungen zuerst Kobaltoxyd ausgefällt und hierauf erst das Nickel, was man gleichfalls vortheilhaft zur Trennung beider Metalle benutzt.

Metallisches Kobalt bildet ein graues Pulver oder krystallinische, metallglänzende Blättchen, vom specif. Gew. 8.5; es besitzt magnetische Eigenschaften und behält den Magnetismus auch beim Glühen. Kobalt schmilzt etwas leichter als Eisen, zeigt polirt eine ähnliche Farbe wie dieses mit einem Stich in's Rothe; Kobalt übertrifft das Eisen jedoch an Härte und ist das festeste aller Metalle, welches sich u. a. zu feinem Draht ausziehen lässt, der fast die doppelte Belastung trägt, wie gleich starker Eisendraht. Das Herstellen grösserer Gussstücke stiess bis in die neueste Zeit in Folge der Absorption von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch das schmelzende Metall auf Schwierigkeiten; auf Zusatz von sehr wenig Magnesium lässt sich jedoch ein in der Hitze leicht schmiedbares Metall, von grosser Festigkeit und Politurfähigkeit, herstellen.

Während das feinzertheilte Kobalt sich an der Luft leicht oxydirt, mitunter sogar wie das Eisen pyrophorisch ist, und in verdünnten Säuren leicht zu Kobaltoxydulsalzen löst, bleibt das dichte Metall an der Luft

völlig unverändert und wird von Säuren nur langsam angegriffen. In der Weissglut verbrennt Kobalt mit rother Flamme zu Oxyduloxyd.

Die meisten Verbindungen des Kobalts entsprechen dem Oxydul CoO und sind mit den analogen Derivaten des Eisens isomorph; weit weniger beständig sind die vom Kobaltoxyd Co_2O_3 abgeleiteten Salze. Wasserfrei erscheinen die Kobaltoxydulsalze gewöhnlich blau; krystallwasserhaltig oder in Lösung sind sie roth (hierauf beruht die „sympathetische Tinte“, die beim Erwärmen des mit blassrother kaum sichtbarer Kobaltoxydullösung beschriebenen Papiers die Schrift in blauer Farbe zeigt).

Sauerstoffverbindungen des Kobalts.

Kobaltoxydul, Kobaltmonoxyd, CoO . Durch Glühen des Carbonats oder Oxydulhydrats bei völligem Luftabschluss, als hellbraunes, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständiges, in Säuren leicht lösliches Pulver. Aus den Oxydulsalzen wird das Kobaltoxydulhydrat, CoO_2H_2 , bei Luftabschluss durch Alkalien als rosenrother, sich an der Luft leicht oxydirender Niederschlag gefällt, dessen Bildung in der Kälte mitunter diejenige von blauem, basischem Salz vorhergeht.

Kobaltoxyd, Kobaltsesquioxyd Co_2O_3 . Bei gelindem Glühen von trockenem Kobaltnitrat als braunschwarzes Pulver. Durch sehr starkes Erhitzen an der Luft geht es, wie auch das Oxydul in das Verbrennungsproduct des Kobalts, das Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 über, dessen mikroskopische, metallisch glänzende Octaeder nicht magnetisch sind; das Kobaltoxydhydrat entsteht durch Oxydation des feuchten Oxydulhydrats an der Luft.

Kobaltoxydhydrat, $\text{Co}_2(\text{OH})_6$, bekommt man als braunschwarzen Niederschlag beim Fällen der Kobaltsalze durch alkalische Hypochloritlösung, oder bei Einwirkung von Chlor auf Kobaltoxydulhydrat, am besten in Gegenwart von Alkalien. Ein kobaltsaures Kali, dünne glänzende, sechsseitige Krystalle, entsteht aus den Oxyden mit schmelzendem Kali.

Die höheren Oxyde des Kobalts zeigen die gewöhnliche Eigenschaft der „Peroxyde“, indem sie sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlorgas zu Kobaltchlorür CoCl_2 auflösen.

Halogenverbindungen des Kobalts.

Kobaltfluorür, $\text{CoFl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, rosenrothe Krystalle, durch kochendes Wasser zersetzlich.

Kobaltchlorür, CoCl_2 . Durch Verbrennen von Kobaltpulver in Chlorgas in blauen Krystallschuppen, in Chlorgas sublimirbar. Auf nassem Wege aus dem Oxydul durch Auflösen in Salzsäure erhalten, bildet es dunkelrothe, monocline Prismen $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, die bei 50° einen Theil, bei 140° alles Krystallwasser verlieren und blau werden. Derselbe Farbenwechsel tritt aus dem nämlichen Grunde auch beim Erwärmen der concentrirten Lösung, oder beim Hinzufügen wasserentziehender Schwefelsäure oder Salzsäure ein.

Das grüne Kobaltbromür, CoBr_2 , und schwarze Kobaltjodür, CoJ_2 , zeigen bei der Wasseraufnahme ähnliche Farbenerscheinungen.

Kobalteyanür, Cyankobalt, $\text{Co}(\text{CN})_2$, hellrother Niederschlag, der sich mit Cyankalium leicht als Kobalteyankalium, $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_4$, löst. Letzteres verwandelt sich durch Oxydation an der Luft in Kobaltideyankalium, $\text{Co}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6$; rasch beim Eindampfen der wässrigen Lösung: $2\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{Co}_2(\text{CN})_{12}\text{K}_6 + 2\text{KHO}$.

Das leicht lösliche Kobaltideyankalium bildet farblose, rhombische Säulen, isomorph mit Ferricyankalium, aus ihm, wie auch aus dem Kobaltosalz, kann man die kaliumfreien Säuren gewinnen (Unterschied von Nickel).

Salze des Kobalts mit Oxysäuren.

Kobalt- oder Kobaltonitrat, salpetersaures Kobalt, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Aus Kobalt und seinen Oxyden mit Salpetersäure. Rothe, an feuchter Luft zerfliessliche, monocline Prismen.

Kobaltsulfat, CoSO_4 . Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser als Kobaltvitriol, $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, in luftbeständigen dunkelrothen monoclinen Prismen von der Form des Eisenvitriols, welche sich in Wasser leicht, aber in Weingeist nicht auflösen. Bei $40-50^\circ$ erhält man dagegen mit den entsprechenden Zink- und Nickelsalzen isomorphe Krystalle $\text{CoSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, und beim Eingiessen der conc. wässrigen Lösung in Schwefelsäure eine blassrothe krystallinische Ausscheidung $\text{CoSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Das durch Erhitzen ganz entwässerte Salz behält die rothe Färbung und ist im Gegensatz zu Eisen- und Nickelvitriol ziemlich glutbeständig.

Kobaltcarbonat, CoCO_3 . Blassrothe, mikroskopische Rhomboeder.

Kobaltsilicate. Die oben erwähnte Smalte wird durch Zusammenschmelzen von vorsichtig gerösteten Kobalterzen mit Quarzsand und Pottasche dargestellt.

Glüht man Kobaltoxyd oder Kobaltsalze stark mit Thonerde, so erhält man eine schöne Malerfarbe („Thénard's Blau“). „Rinmann's Grün“ wird durch Glühen von Kobaltoxyd mit Zinkoxyd gewonnen.

Die Salze des Kobaltsesquioxids Co_2O_3 , oder Kobaltisalze, sind meist äusserst unbeständig; unter den beständigeren Doppelsalzen ist für den analytischen Nachweis oder die quantitative Trennung des Kobalts von Nickel wichtig das

Salpetrigsaure Kobaltoxydkali, Kaliumkobaltinitrit $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 + 6\text{KNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, welches sich am leichtesten aus der essig- oder salpetersauren Lösung eines Kobaltoxydulsalzes auf Zusatz von Kaliumnitrit als schweres gelbes Krystallpulver ausscheidet. (Nickel zeigt dieses Verhalten nicht und lässt sich aus dem Filtrat mit Natronlauge ausfällen.) Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert das Salz ca. 1100 Thle. Wasser zur Lösung; durch Kochen mit Natron- (nicht Kali-) lauge oder Barytwasser geht es leicht in braunes Kobaltoxydhydrat über.

Auch durch Aufnahme von Ammoniak gehen die sonst unbeständigen Kobaltisalze in eine Reihe beständiger Kobaltaminverbindungen

gen über. Diese zahlreichen und merkwürdigen Substanzen entstehen leicht aus den Oxydulsalzen nach Hinzufügen von Ammoniak an der Luft, unter Aufnahme von Sauerstoff; man kennt u. a.:

Dichrokokobaltchlorid, $2\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5 + \text{H}_2\text{O}$. Grüne Krystalle.
Praseokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$. Glänzend hellgrüne Nadeln, in wässriger Lösung leicht zerfallend.

Roseokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5 + \text{H}_2\text{O}$. Unbeständig, ziegelrothes dichroitisches Pulver.

Purpureokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5$. Beständiges, carminrothes Krystallpulver.

Luteokobaltchlorid, $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$. Ziemlich beständige, rothgelbe monocline Krystalle.

Schwefelverbindungen des Kobalts.

Kobaltmonosulfid, Schwefelkobalt, CoS . Kobalt verbrennt beim Erhitzen mit Schwefel zu krystallinischem Kobaltsulfid; einen amorphen schwarzen, wasserhaltigen Niederschlag CoS erhält man beim Vermischen von Kobaltlösungen mit Schwefelammonium. Der letztere löst sich kaum in kalten, verdünnten Mineralsäuren und gar nicht in Essigsäure oder Schwefelalkalien. In feuchtem Zustande oxydirt er sich an der Luft langsam zu schwefelsaurem Kobaltoxydul.

Man kennt noch mehrere andere Sulfide des Kobalts, Co_2S_3 , Co_3S_4 (natürlich als regulärer stahlgrauer Kobaltkies vorkommend), CoS_2 .

Die wichtigsten Kobalterze sind Kobaltarsenide, namentlich der Speiskobalt, CoAs_2 , und ein Kobaltsulfarsenid, der Kobaltglanz $\text{CoAs}_2 \cdot \text{CoS}_2$ (s. o.).

Mit Borax- oder Phosphorsalzperlen geglüht, geben die Kobaltverbindungen blaue Perlen, deren Färbung durch die Anwesenheit der meisten übrigen Metalle nicht verdeckt wird. Zum qualitativen Nachweis des Metalls dient ferner das in verdünnter Salz- und Essigsäure fast unlösliche Sulfid; zur Trennung von Nickel das Kaliumkobaltinitrit. Diese beiden Niederschläge, sowie das Kobaltoxydulhydrat werden zum Zwecke quantitativer Bestimmung in metallisches Kobalt oder schwefelsaures Kobaltoxydul übergeführt; sehr oft wägt man es auch als Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 .

Platinmetalle.

Eine ganz ähnliche Stellung wie (Eisen-Nickel-Kobalt) in der dritten Periode des natürlichen Systems, nehmen in den höheren Perioden die Platinmetalle (Ruthenium-Rhodium-Palladium) und (Osmium-Iridium-Platin) ein. Beachtenswerthe Analogien ergeben sich aus der Zusammenstellung dieser Elemente:

	Eisen	Nickel	Kobalt (Eisenmetalle).
Atomgewicht	56	58.9	59.6
Specif. Gewicht	7.84	8.9	8.5
Atomvolum	7.1	6.6	7.0
	Ruthenium	Rhodium	Palladium (leichte Platinmetalle)
Atomgewicht	101.7	103	106.3
Specif. Gewicht	12.26	12.1	11.8
Atomvolum	8.3	8.5	9.0

	Osmium	Iridium	Platin (schwere Platinmetalle)
Atomgewicht	190·8	193	194·8
Specif. Gewicht	22·48	22·42	21·48
Atomvolum	8·4	8·6	9·0

Für die im System benachbarten Elemente sind die Atomgewichte, specifischen Gewichte und mithin auch die Atomvolumen nahezu gleich. Dieselbe Steigerung in der Reactionsfähigkeit und Zunahme des Vermögens wechselnde Verbindungen einzugehen, welche man vom Kobalt, durch das Nickel hindurch, zum Eisen wahrnimmt (s. u.), beobachtet man auch vom Palladium zum Ruthenium und vom Platin zum Osmium. Dergestalt gehören also in chemischer Beziehung am nächsten zusammen die Verticalgruppen (Eisen-Ruthenium-Osmium), (Nickel-Rhodium-Iridium), (Kobalt-Palladium-Platin). Was bereits für die Eisenmetalle constatirt wurde — eine Mittelstellung zwischen den Gliedern der Gruppen 1 und 7 — trifft man auch für die leichten und die schweren Platinmetalle wieder: das Palladium erinnert in Folge dessen in mancher Beziehung an das ihm benachbarte Silber (dem Ag_2O entsprechend kennt man Pd_2O), das Platin ebenso an das nebenstehende Gold, u. s. f. Ruthenium und Osmium treten achtwerthig auf in ihren Oxyden RuO_4 und OsO_4 und schliessen sich hiermit an die Gruppe der Elemente an, die dem Sauerstoff gegenüber siebenwerthig sind. Da Osmiumtetroxyd, OsO_4 , beständiger ist als das explosive Rutheniumtetroxyd, RuO_4 , so kann man sagen, dass die Verwandtschaft der Elemente (Eisen-Ruthenium-Osmium) zum Sauerstoff mit dem Atomgewicht wächst; umgekehrt wird in der Gruppe (Kobalt-Palladium-Platin) die Indifferenz der einzelnen Glieder gegen Sauerstoff und andere Agentien zugleich mit dem höheren Atomgewicht grösser, wie dieses auch in der benachbarten Gruppe (Kupfer-Silber-Gold) der Fall ist. Die Stellung der sämtlichen Elemente dieser Gruppe im periodischen System ist also durchaus maassgebend für ihr physikalisches und chemisches Verhalten.

38. Ruthenium.

$\text{Ru} = 101·7$.

Die Existenz des Rutheniums neben den übrigen Platinmetallen im Platinerz (von dessen reichlichem Vorkommen in Russland dieses eine Platinmetall seinen Namen erhielt) wurde mit Sicherheit von Claus 1845 festgestellt. Das Metall ist namentlich auch ein fast nie fehlender Begleiter des Osmiridiums, aus welchem es am besten isolirt wird. Hierzu verflüchtigt man zunächst das Osmium als Osmiumtetroxyd und schmilzt das aus dem Rückstand gewonnene feinzerteilte Gemenge von Iridium und Ruthenium mit Salpeter und Kalihydrat. Ausziehen der Schmelze liefert eine orangerothe Lösung von Kaliumruthenat, RuO_4K_2 . Destillirt man dieselbe bei 80° im Chlorstrom, so geht Rutheniumtetroxyd über, aus dem man durch Reduction mit Wasserstoff das Metall gewinnt.

Das so erhaltene Ruthenium ist sehr spröde und lässt sich in grösseren Mengen selbst im Knallgasgebläse nicht mehr schmelzen; nach dem Osmium ist es das am schwersten schmelzbare Metall. Es hat das specif. Gew. 12·26. Von Königswasser wird es auch im feinzerteilten Zustande nur äusserst schwer zu Ru_2Cl_6 gelöst; leicht dagegen in seinen Legirungen mit Platin etc. Beim Glühen an der Luft geht es unter Sauerstoffaufnahme rasch in ein Gemenge von Dioxyd und unverändertem Metall über. Auch durch Chlor wird das Ruthenium nur dann vollständig aufgeschlossen, wenn es mit Chlornatrium gemischt ist.

Rutheniumoxydul, RuO , schwarzgrau, durch Wasserstoff in der Kälte reducirbar.

Rutheniumsesequioxyd, Ru_2O_3 , schwarzblau, durch Oxydation des Metalls.

Rutheniumdioxyd, RuO_2 , indigblau, glänzend, durch Oxydation des Disulfids.

Rutheniumtrioxyd, RuO_3 , nicht für sich, sondern nur in Salzen, den Ruthenaten, bekannt; z. B. $\text{RuO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$, grünlänzende rhombische Blättchen; $\text{RuO}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ zinnberroth, krystallinisch.

Rutheniumtetroxyd, RuO_4 . Man oxydirt Kaliumruthenat durch einen Chlorstrom, wobei sich das Tetroxyd in der Vorlage als goldgelbe krystallinische Masse ansammelt, Smp. 25·5°. Es ist äusserst leicht sublimirbar, zersetzt sich aber unter gewöhnlichem Druck beim Erhitzen auf ca. 108° mit heftiger Explosion (= $\text{RuO}_3 + \text{O}_2$). Rutheniumtetroxyd gibt keine Salze.

Ueberruthensaures Kalium, RuO_4K , wird beim Eintragen des Tetroxyds in Kalilauge neben Kaliumruthenat gebildet, von dem es sich durch seine geringere Löslichkeit trennen lässt. Schwarze metallglänzende Octaeder.

Von Rutheniumchloriden kennt man RuCl_2 , RuCl_3 und Ru_2Cl_6 .

39. Osmium.

Os = 190·8.

Wurde 1804 von Tennant im Osmiridium zugleich mit dem Iridium entdeckt und erhielt seinen Namen von dem eigenthümlichen Geruch (οσμύνη) seines flüchtigen Tetroxyds. Bei feiner Zertheilung oder aus Legirungen lässt sich das letztere, ohne vorheriges Aufschliessen durch Chlor oder durch Schmelzen mit Salpeter und Kalihydrat, direct beim blossen Erhitzen des Osmiridiums in einem Luftstrome in die Vorlage destilliren, worauf man es zu Metall reducirt.

Das Osmium ist unter sämmtlichen Metallen das am schwersten (bei ca. 2500°) schmelzbare und verflüssigt sich daher selbst im Knallgasgebläse nicht; mit dem specif. Gew. 22·48 ist das aus geschmolzenem Zinn krystallisirte, blaugefärbte und sehr harte Osmium unter allen bekannten Körpern der schwerste. Fein zertheiltes Osmium löst sich in mehreren Säuren ziemlich leicht, das compacte Metall ist dagegen selbst in Königswasser nicht löslich. Mit Sauerstoff verbindet es sich beim Erhitzen je nach seiner Form mehr oder weniger leicht zu Tetroxyd OsO_4 , etwas schwieriger mit Chlor.

Osmiummonoxyd, OsO , grauschwarzes in Säuren unlösliches Pulver.

Osmiumsesequioxyd, Os_2O_3 , kupferrothe Schuppen.

Osmiumdioxyd, OsO_2 , kupferrothe, glutbeständige Masse.

Osmiumtrioxyd, OsO_3 . Nur Osmate sind bekannt, z. B. $\text{OsO}_4\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Osmiumtetroxyd, Ueberosmiumsäure OsO_4 . Sehr fein zertheiltes Osmium oxydirt sich an der Luft allmählich von selbst; compacteres Metall muss behufs Oxydation auf höhere Temperatur erhitzt werden. OsO_4 bildet sich beim Erhitzen des Osmiums im Wasserdampf, sowie bei der Behandlung desselben oder seiner niederen Oxyde mit Salpetersäure oder Königswasser. Weisse Krystallmasse, die in farblosen, glänzenden Nadeln sublimirt, sehr leicht schmilzt und bei ca. 100° siedet. Die giftigen Dämpfe riechen sehr stechend und greifen die Schleimhaut aufs Heftigste an. In Wasser löst sich das Osmiumtetroxyd zu einer fast neutralen Flüssigkeit, und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Kochen selbst der stark alkalisch gemachten Lösung. Ueberosmiumsaure Salze scheinen nicht zu existiren.

Man kennt die Chloride OsCl_2 und OsCl_4 .

40. Rhodium.

$\text{Rh} = 103.0$.

Das Rhodium wurde 1803 von Wollaston im Platinerz entdeckt und erhielt seinen Namen von der rosenrothen (*ροδοεις*) Färbung der Salze. Es findet sich auch mit Gold legirt als Rhodiumgold. Zu seiner Darstellung gewinnt man zunächst aus den, nach Abscheidung des Platins als Platinsalmiak, mit Eisen wieder ausgefallten Platinrückständen durch Schmelzen derselben mit Blei und Bleioxyd und Behandeln der erhaltenen regulinischen Masse mit mässig concentrirter Salpetersäure, die Platinmetalle frei von anderen Beimengungen und in pulveriger Form. Dieselben werden mit dem gleichen Gewichte Kochsalz gemischt und in einem Chlorstrome während kurzer Zeit vorsichtig erwärmt. Das Rhodium, welches durch Chlor leichter wie die übrigen Platinmetalle angegriffen wird, geht hierdurch in das tief kirschroth gefärbte Natriumrhodiumchlorid, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{NaCl} (+ 18\text{H}_2\text{O})$, über, welches der Masse durch Wasser mit sehr wenig Iridium etc. entzogen wird und nun das Ausgangsmaterial zur völligen Reindarstellung des Rhodiums bildet. Letzteres erhält man schliesslich als glänzendes graues Pulver beim Glühen des vorher durch Umkrystallisiren sorgfältig gereinigten Rhodiumammoniumchlorids, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 10\text{NH}_3$.

Das im Kalktiegel mit dem Knallgasgebläse zusammengeschmolzene Rhodium gleicht im Aussehen dem Aluminium, hat das specif. Gew. 12.1 und besitzt die Dehnbarkeit des Silbers. Es schmilzt schwieriger als Platin. Bei starkem Erhitzen oxydirt sich das Metall an der Luft oberflächlich, in Pulverform im Luftstrom geglüht, nimmt es 13 Proc. Sauerstoff unter Umwandlung in Rhodiumoxydul, Rh_2O_3 , auf. Wasserstoff wird vom Rhodium in noch grösserer Menge absorbirt, wie vom Palladium. Reines Rhodium löst sich nicht in Königswasser.

Rhodiumoxydul, Rh_2O_3 , entsteht auch durch Erhitzen des Sesquioxydhydrats sowie durch „Cupelliren“ einer Rhodiumbleilegirung als graues, metallisches Pulver.

Rhodiumsesquioxyd, Rh_2O_3 , erhält man durch Glühen von Natriumrhodiumchlorid in Sauerstoff in metallglänzenden Krystallfasern. Das Hydrat fällt aus Rhodiumsalzen durch Alkali.

Rhodiumdioxyd, Rh_2O_3 , kaffeebraunes Pulver, aus Rhodium mit KOH und NO_3K . Die Rhodiumsalze leiten sich, den Iridiumsalzen entsprechend, durchweg vom Sesquioxid ab.

Rhodiumchlorid, Rh_2Cl_6 , aus Rhodium und Chlorgas als rothbraune Masse unlöslich in Wasser und Säuren. Gibt mit den Alkalichloriden lösliche Doppelsalze.

Im Schwefeldampf verbrennt das Rhodium unter Bildung von Monosulfid RhS ; in seinen Salzlösungen entsteht durch Alkalisulfide ein brauner Niederschlag, wahrscheinlich ein Sulfid Rh_2S_3 .

Dem Kobalt steht das Rhodium besonders nahe durch zahlreiche Rhodammoniumverbindungen, welche den Kobaltammoniumverbindungen sehr ähnlich sind und wie diese dargestellt werden. Man unterscheidet drei Reihen solcher Salze, nämlich die Purpureo-, Roseo- und Luteosalze; z. B. Chlorpurpureorhodiumchlorid ($\text{Rh}_2 \cdot 10 \text{NH}_3$) Cl_6 , durch Lösen von Rhodiumzink in Königswasser und Versetzen der Lösung mit NH_3 ; diamantglänzende gelbliche Krystalle.

41. Iridium.

$\text{Ir} = 193.$

Im Jahre 1804 zeigte Tennant, dass in dem Rückstande von der Einwirkung des Königswassers auf Platinerz sich zwei neue Metalle befinden, welche er als Iridium (von Iris, wegen der verschiedenen Färbung seiner Chloride) und Osmium bezeichnete. Das Iridium kommt ausserdem in besonders reichlicher Menge im Osmiridium und Platiniridium, also in Form natürlicher Legirungen vor. Man trennt es vom Osmium, indem man das letztere in Form seines Tetroxyds verflüchtigt. Zur Reindarstellung des Iridiums selbst dient dann der Iridiumsalmiak.

Das metallische Iridium tritt anscheinend in zwei allotropen Modificationen auf. Im Knallgasgebläse geschmolzen gleicht es dem polirten Stahl und ist in der Kälte sehr spröde; es hat so das specif. Gew. 22.42. Der Iridiumschwamm, welchen man durch Glühen von Iridiumsalmiak erhält, wiegt dagegen nur 15.8. An Schwerschmelzbarkeit wird es nur vom Osmium und Ruthenium übertroffen. Fein zertheiltes Iridium oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft; das compacte Metall wird dagegen bei keiner Temperatur vom Sauerstoff angegriffen. In Königswasser ist gleichfalls die letztere Form des Iridiums unlöslich. Mit Platin (9–10 Theile) vereinigt sich Iridium (1 Theil) zu einer harten, sehr elastischen, höchst politurfähigen und an der Luft unveränderlichen Legirung (vorgeschlagen zu Normalmetermaassstäben). Da sich bei Behandlung des Platinerzes mit Königswasser stets eine kleine Menge Iridium mit dem Platin auflöst und zugleich mit diesem durch Salmiak wieder ausgefällt wird, sind weitaus die meisten Platingeräthe iridiumhaltig; bei ihrer Herstellung vermeidet man diese Beimengung nicht, da sie hierdurch an Widerstandsfähigkeit gewinnen. Auch andere Legirungen des Iridiums wurden dargestellt, so z. B. IrSn_2 , das schöne metallglänzende, mitunter treppenförmige Würfel bildet.

Iridiums sesquioxid, Ir_2O_3 , bildet sich als blauschwarzes Pulver beim Erhitzen von IrCl_6K_2 (aus Ir , KCl und Cl_2) mit CO_3Na_2 , zerfällt jedoch wieder bei ca. 1000° .

Iridiumdioxyd, IrO_2 , beim Erhitzen von Ir im Sauerstoffstrom, glänzende feine Nadeln.

Iridiumtetraoxydhydrat, IrO_4H_4 , indigoblaues Pulver, durch Alkalien aus IrCl_3 .

Iridiumsesequichlorid, Ir_2Cl_6 , durch Erhitzen von Iridium in Chlorgas. Wird als unlösliches olivengrünes Pulver durch Glühen eines seiner grün krystallisirenden Doppelsalze erhalten z. B. aus $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{KCl} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Seine Lösung, durch Reduction der salzsauren Lösung von IrO_4H_4 mit SO_2 gewonnen, ist grün. Iridiumtetrachlorid, IrCl_4 , erhält man als schwarze, hygroskopische Masse beim Auflösen von Iridiumschwamm in Königswasser und Eindampfen bei tiefer Temperatur, um Chlorabspaltung zu vermeiden. Die concentrirte Lösung des Tetrachlorids ist schwarz, die verdünntere rothgelb. Es gibt mit Alkalichloriden Doppelsalze, von welchen der schwerlösliche Iridiumsalmiak, $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)_2$, aus der sauren Lösung mit Salmiak in kleinen tiefrothen Octaedern ausfällt; derselbe ist für das Iridium charakteristisch und unterscheidet sich durch die dunkle Färbung vom Platinsalmiak, dem er oft beigemischt ist.

42. Palladium.

$\text{Pd} = 106.3$.

Das Palladium wurde 1803 von Wollaston entdeckt und findet sich gediegen theils in regulären Octaedern, theils in hexagonalen Tafeln, sowie legirt mit Gold und mit Silber; ferner ist es in sämtlichen Platinerzen enthalten. Zur Trennung von den übrigen Platinmetallen fällt man entweder sein unlösliches, gelbweisses Dicyanid, $\text{Pd}(\text{CN})_2$, sein Dijodid, PdJ_2 , oder das Palladiumammoniumchlorid, $\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ aus.

Das compacte Palladium besitzt eine silberweisse Farbe und hat ausgewalzt das specif. Gew. 11.8. Es schmilzt unter den Platinmetallen am leichtesten (bei ca. 1700°) und verflüchtigt sich bei äusserst hohen Temperaturen mit grünem Dampf. In der Rothglut überzieht es sich mit einer blauen Oxydationsschicht, die es jedoch bei höherer Temperatur wieder verliert. Fein zertheiltes Palladium wird von mehreren Säuren gelöst.

Das Metall hat schon in Blechform die bemerkenswerthe Fähigkeit, Wasserstoff in grosser Menge zu absorbiren, indem es sein Volum beträchtlich vergrössert. Fein zertheiltes Palladium, durch Glühen des Cyanürs erhalten, absorbirt bei 200° das 686fache Volum Wasserstoff. Noch stärkere Absorptionsfähigkeit (für fast 1000 Volume Wasserstoff) zeigt elektrolytisch gefälltes Palladium. Aus der Tension des so entstehenden, völlig metallisch aussehenden „Palladiumwasserstoffs“ hat man geschlossen, dass sich die Verbindung Pd_2H bilde, welche weiteren Wasserstoff einfach absorbirt und sich ganz wie eine Legirung verhält. Der Palladiumwasserstoff verliert seinen Wasserstoff im Vacuum nicht, an der Luft wird ihm derselbe jedoch mitunter durch plötzliche Oxydation, die von starker Erwärmung begleitet ist, entzogen. Man kann den Körper als eine Legirung des Palladiums mit Wasserstoff betrachten, welsch' letzterer in dieser condensirten Form vollständig metallische Eigenschaften angenommen hat. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich aus dem Verhalten der Legirung, dass der feste Wasserstoff ein weisses,

zähes und magnetisches Metall mit dem specif. Gew. 0.7 bildet. Der vom Palladium absorbirte Wasserstoff besitzt stark reducirende Eigenschaften. Es steht mit der Bildung des Palladiumwasserstoffs in engem Zusammenhang, dass Palladiumblech schon wenig oberhalb 200° Wasserstoff in ziemlicher Menge hindurchdiffundiren lässt. Ferner entzieht das Metall dem Aethylen C_2H_4 und anderen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff bei verhältnissmässig niedriger Temperatur; in einer nicht leuchtenden Weingeist- oder Gasflamme bedeckt es sich deshalb sofort mit Russ.

Palladiumoxydul, Pd_2O , schwarzes Pulver, durch Glühen der höheren Oxyde.

Palladiumoxyd, PdO , dunkelgraues Pulver, durch Glühen des Nitrats oder anderer Palladiumsalze mit Kaliumcarbonat.

Palladiumdioxyd, PdO_2 , durch Kochen von $PdCl_2 \cdot 2NH_3$ mit Natronlauge.

Dem Palladiumoxyd und dem Dioxyd entsprechen zwei Reihen von Verbindungen; die vom Typus PdR_2 sind die beständigeren, diejenigen vom Typus PdR_4 nur in Form von Doppelsalzen bekannt.

In Königswasser löst sich das Palladium mit brauner Färbung als Palladiumtetrachlorid, $PdCl_4$; die Lösung verliert jedoch beim Eindampfen Chlor und hinterlässt Palladiumdichlorid, oder Chlorür, $PdCl_2$, als eine schwarzbraune hygroskopische Masse.

Palladiumjodür, PdJ_2 , entsteht durch Fällen des Chlorürs mit Jodkalium als ein in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslicher schwarzer Niederschlag; gegen 400° hat er sein Jod vollständig abgegeben. Man benutzt dieses Jodür zur gewichtsanalytischen Bestimmung des JH.

Palladiumsulfat, $PdSO_4 + H_2O$, grüne, zerfliessliche Krystalle.

Palladiumnitrat, $Pd(NO_3)_2$, wasserhaltige, braungelbe, zerfliessliche rhombische Prismen.

Zum Zwecke seiner Bestimmung wird das Palladium in metallische Form übergeführt; bisweilen für Trennungen auch in Kaliumpalladiumchlorid.

43. Platin.

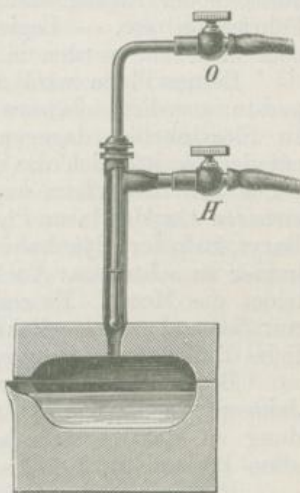
Pt = 194.8.

Dieses für den Chemiker in Folge seiner Beständigkeit gegen Agentien unentbehrliche Metall war in Südamerika schon frühzeitig in Form kleiner Körner aufgefunden worden, die man zugleich mit dem Goldsande durch Wasch- und Schlemmprocesse erhielt. Von seinen Eigenschaften kannte man freilich nur das hohe specifische Gewicht. Die Benennung „Platina“ ist ein Diminutiv des spanischen Wortes „plata“ = Silber. Nach Europa wurde das Platin um die Mitte des 18. Jahrhunderts gebracht. Nur selten findet es sich ganz rein, vielmehr sind meistens im „Platinerz“ neben 75—85 Proc. Platin auch die übrigen „Platinmetalle“ enthalten. Von diesen letzteren wurde 1803 noch das Palladium und Rhodium, 1804 Iridium und Osmium, und 1845 das Ruthenium entdeckt. Ausser den Platinmetallen enthält das Platinerz ferner Eisen (4—12 Proc.) und Kupfer. Seit 1823 entstammen die grössten Mengen des Platinerzes mehreren Districten des Urals, wo man es neuerdings auch auf primärer Lagerstätte in Olivin, zusammen

mit Chromeisenstein, aufgefunden hat; ausserdem trifft man es in Brasilien und in kleineren Mengen an zahlreichen anderen Orten.

Zur Reinigung des Platins löst man das Platinerz stets soweit als möglich in Königswasser auf und schlägt aus dieser Lösung durch Zusatz von Chlorammonium Platinsalmiak $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ nieder, bei dessen Glühen das Metall in Schwammform zurückbleibt. Diese Masse wird angefeuchtet, stark gepresst und in der Weissglühhitze ausgehämert; man erhält dann ein Blech, das man weiter verarbeiten kann. Die so hergestellten Tiegel und Gefässe sind für die Mineralanalyse von der grössten Bedeutung geworden; in den Schwefelsäurefabriken bedient man sich grosser Destillationsapparate aus Platin. Seit 1847 benutzt man das Knallgasgebläse zum Zusammenschmelzen grösserer Mengen Platin in massiven Tiegeln aus Kalk, bestehend aus zwei ausgehöhlten, aufeinander passenden Stücken, durch deren eine Oeffnung die Flamme eingeführt und gegen das Metall gerichtet wird, während durch eine zweite Oeffnung das Verbrennungsgas entweicht (Fig. 138); das so geschmolzene Platin wird dann in Formen gegossen. Das Platin enthält indessen gewöhnlich in Folge der Schwerlöslichkeit des Iridiumsalmiaks 1—2 Proc. Iridium, wodurch seine Widerstandsfähigkeit gegen Agentien aller Art jedoch nur erhöht wird. Nach dem Zusammenschmelzen dieses Rohplatins mit Blei und Ausziehen der granulirten Legirung mit verdünnter Salpetersäure erhält man einen Rückstand, aus welchem nur das Platin, nicht aber das krystallinisch gewordene Iridium durch Königswasser aufgenommen wird.

Fig. 138.



Das dichte **Platin** ist silber- bis zinnweiss, weicher als Kupfer, fast so dehnbar wie Silber und Gold und in Drahtform nahezu so fest wie Eisen. Für Wärme und Elektrizität hat es ein nur geringes Leitungsvermögen. Geschmolzen und wiedererstarrt zeigt es bei 18° das specif. Gew. 21.48. Es schmilzt bei etwa 1760° , etwas schwerer als Palladium, aber leichter wie die übrigen Platinmetalle; vor dem Schmelzen wird es bei heller Weissglut weich und schweisssbar, worauf die Herstellung von Platingefässen theilweise beruht. Das Platin krystallisirt in Würfeln, Octaedern und anderen Formen des regulären Systems, die man bisweilen auffindet und künstlich durch starkes Erhitzen des Metalls in einem indifferenten Gastrom, der etwas Chlor mit sich führt, erzeugen kann. In der Glühhitze diffundirt Wasserstoff durch das Platin leicht hindurch, andere Gase dagegen kaum. — Das durch Erhitzen von Platinsalmiak erhaltene, feinertheilte, graue und glanzlose Platin nennt man **Platinschwamm**; noch feiner zertheiltes **Platinschwarz** oder **Platinmohr** resultirt bei Ausfällung des Metalls aus seinen Lösungen durch Zink sowie organische Substanzen. Beide Formen des Platins,

besonders das Platinschwarz, besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, Gase auf ihrer Oberfläche unter Wärmeentbindung zu condensiren, namentlich den Sauerstoff (etwa sein hundertfaches Volum) und Wasserstoff (etwa sein dreihundertfaches Volum); hierdurch befördern sie mitunter den Verlauf von Oxydationen sehr wesentlich, entziehen aber auch umgekehrt manchen leicht zersetzlichen Substanzen, wie Wasserstoffsperoxyd, Ozon etc., Sauerstoff und wirken dergestalt reducirend. Fein zertheiltes Platin bewirkt daher auch häufig die Entzündung oder Vereinigung von Gasmischen, wie von Sauerstoff und Wasserstoff (Anwendung im jetzt nicht mehr gebräuchlichen „Döbereiner'schen Feuerzeug“), von Sauerstoff und Schwefeldioxyd (Fabrication von Schwefelsäureanhydrid), von Sauerstoff und Kohlenoxyd (Kopfer'sche Methode der Elementaranalyse), von Sauerstoff und Alkohol (Essigsäure-Fabrication) etc. — Legirungen des Platins mit Silber und Palladium, oder mit Gold werden in der Zahntechnik verwendet.

Reines Platin wird durch Sauerstoff oder Wasser bei keiner Temperatur oxydirt; ebensowenig durch Schwefelsäure oder Salpetersäure. In Flüssigkeiten dagegen, welche wie das Königswasser, freies Chlor entwickeln, löst sich das Platin leicht zu Platinchlorid auf. Ausser von Chlor wird das Platin angegriffen von Metallen oder deren leicht reducirbaren Oxyden, von Phosphor, Arsen, von Alkalien, Schwefelalkalien, Baryt, Salpeter, Cyankalium, worauf bei der Benutzung von Platintiegeln immer zu achten ist. Auch durch russende oder schwefelhaltige Flammen leidet das Metall. Es empfiehlt sich seine Oberfläche durch Scheuern mit Seesand stets möglichst rein und glatt zu halten, da sich dann schädliche Einflüsse weniger geltend machen.

Bedauerlicher Weise ist neuerdings der Preis des Platins, dessen Jahresproduction ca. 3000 *kg* nicht übersteigt, in Folge starker Verwendung zu elektrotechnischen Zwecken, auf mehr als das Doppelte des alten Preises (ca. 700 Mark pro *kg*) gestiegen.

Platinmonoxyd, PtO , und Platindioxyd, PtO_2 , sind schwarze Pulver, die man durch vorsichtiges Erhitzen des Platinoxidulhydrats, PtO_2H_2 , und Platinhydrats (Platinsäure), PtO_4H_4 , erhält. Die beiden letzteren entstehen durch Einwirkung von Alkalien auf die betreffenden Chloride und nachherigen Zusatz von Essigsäure. Das Platinoxidulhydrat PtO_2H_2 bildet einen rothbraunen, in Säuren (die Essigsäure ausgenommen) leicht löslichen Niederschlag; die aus ihm erhaltenen Salze, wie $PtSO_4$, sind wenig beständig. Das Platinoxidhydrat PtO_4H_4 , ein fast weisser Niederschlag, besitzt basische, aber zugleich auch schwach saure Eigenschaften, und gibt mit einigen Basen Platinate.

Platinchlorür, $PtCl_2$, entsteht beim Erhitzen von Platinschwamm in trockenem Chlorgas auf 240—250°, ebenso aus Platinchlorwasserstoff $PtCl_6H_2$ bei 300°. Es ist ein graugrünes, in Wasser unlösliches, in concentrirter Salzsäure lösliches Pulver; bei stärkerem Erhitzen gibt es alles Chlor ab. Mit Kohlenoxyd vereinigt es sich zu Additionsproducten, wie $PtCl_2 \cdot CO$, $PtCl_2 \cdot 2CO$, $2PtCl_2 \cdot 3CO$. Die rothbraune Auflösung des Platinchlorürs in Salzsäure ist als eine solche von Platinochlorwasserstoff $PtCl_4H_2$ zu betrachten; diese Säure und ihre Salze isolirt man am besten aus dem leicht zugänglichen, und aus Wasser gut krystallisir-

renden Kaliumsalz PtCl_4K_2 , rubinrothen vierseitigen Prismen, die sich aus Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 , durch Reduction mit Kupferchlorür bilden.

Platinchlorid, Platintetrachlorid, PtCl_4 . Löst man Platin in Königswasser und dampft die salzsäurehaltige Lösung ein, so hinterbleibt ein gewöhnlich einfach als „Platinchlorid“ bezeichneter, braunrother krystallinischer Rückstand von zerfliesslichem Platinchlorwasserstoff, $\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Die Platinchlorwasserstoffsäure ist für die analytische und präparative Chemie von Bedeutung durch ihre in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslichen Salze mit K, Rb, Cs und NH_4 , z. B. Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 ; Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak, $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$, gelbe krystallinische Niederschläge, die aus heissem Wasser in Octaedern krystallisiren; das gelbe Thalliumplatinchlorid, PtCl_6Tl_2 , ist in Wasser gleichfalls unlöslich. Sehr leicht lösen sich dagegen in Wasser und Alkohol das Natrium- und Lithiumsalz, ein Verhalten, das man zur Trennung der Alkalien verwerthet. Das Silbersalz, PtCl_6Ag_2 , spaltet beim Erwärmen Chlorsilber ab. Engt man die filtrirte Lösung über Schwefelsäure ein, so krystallisirt das Platinchlorid, $\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, in schönen, nicht zerfliesslichen, aber in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen aus, denen man beim Erwärmen jedoch nur $4\text{H}_2\text{O}$ ohne Zersetzung entziehen kann. Wasserfreies Platinchlorid PtCl_4 entsteht beim 15-stündigen Erhitzen von PtCl_6H_2 , unter Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff, auf 165° als sehr lösliche, jedoch nicht zerfliessliche Substanz.

Platincyannür, $\text{Pt}(\text{CN})_2$, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Platincyannwasserstoff, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{H}_2 (= \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{CNH})$, je nach Umständen verschieden gefärbte, zerfliessliche und bei 140° zerfallende Krystalle. Diese Säure bildet Salze, deren Krystalle durch schönen Dichroismus ausgezeichnet sind (Gmelin).

Platincyankalium, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, u. a. aus PtCl_2 und 4 CNK, gelbe rhombische Prismen mit blauem Flächenschimmer.

Platincyannmagnesium, $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$, prächtige, rothe quadratische Säulen, mit grünen metallglänzenden Seitenflächen und purpurvioletten oder blauen Endflächen.

Platincyannbaryum $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, monocline Krystalle, zeisigrün in der Richtung der Hauptaxe, senkrecht dazu schwefelgelb mit blauviolettem Reflex.

Diese Salze nehmen leicht 2 Halogenatome auf und gehen in Verbindungen vom Typus des Platinchlorwasserstoffs über, z. B. $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2\text{K}_2$, woraus sich die entsprechenden Säuren, wie $\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2\text{H}_2$, isoliren lassen.

Platinsulfür, PtS , und Platinsulfid, PtS_2 , bilden schwarze Niederschläge, welche sich in den Sulfiden der Alkalimetalle auflösen, indem rothgefärbte Sulfosalze entstehen.

Die Platinverbindungen haben in ganz entsprechender Weise wie die des Kobalts die Fähigkeit, sich mit Ammoniak in mehrfachen Verhältnissen zu einer langen Reihe von mehr oder weniger complicirten Substanzen zu vereinigen, welche man als Platinbasen oder deren Salze auffasst. Die erste derartige Verbindung, das Platosammoniumchlorid, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, wurde 1828 von Magnus aus Platinchlorür und

Ammoniak dargestellt. Aehnliche wohl charakterisirte Substanzen von theoretischem Interesse liefern auch die anderen Platinmetalle.

Seine Eigenschaften sowie die Niederschläge von Kaliumplatinchlorid und Ammoniumplatinchlorid machen das Platin sehr leicht kenntlich. Gewogen wird es stets in metallischem Zustande.

Gruppe VIIa. Mangangruppe.

Das Mangan zeichnet sich vor anderen, ihm in mancher Beziehung ähnlichen Metallen durch die Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen aus, die es mit Sauerstoff zu liefern vermag. Man kennt insbesondere Manganoxydul MnO , Manganoxyd Mn_2O_3 , Manganoxyduloxyd Mn_2O_4 , MnO , Mangansuperoxyd MnO_2 , Mangantrioxyd Mn_2O_3 , Uebermangansäureanhydrid Mn_2O_7 . Von den übrigen Elementen sind es nur die Halogene, die eine gleiche Anzahl von Oxydationsstufen liefern. Das in mehrfacher Hinsicht so verschiedene Verhalten des Mangans und der Halogene liess jedoch an eine Nebeneinanderstellung dieser Elemente kaum denken, bis durch die periodische Classification das Mangan geradezu in die Verticalgruppe der Halogene hineingestellt worden ist. Dadurch wurde man nun auf die Aehnlichkeit besonders der höchsten Oxydationsstufe des Mangans mit der entsprechenden des Chlors aufmerksam: in dem Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 , und in der Uebermangansäure, MnO_4H , ist das Mangan siebenwerthig gegenüber dem Sauerstoff, ganz wie das Chlor in der Ueberchlorsäure. Und wie die letztere sich aus dem Chlor unter geeigneten Bedingungen vorzugsweise bildet, hat auch das Mangan die ausgesprochene Tendenz, wenn möglich stets in die Form der Uebermangansäure oder in deren Salze überzugehen. Ferner sind diese letzteren, die Permanganate, isomorph mit den überchlorsauren Salzen oder Perchloraten. Wie die Ueberchlorsäure, gibt auch die Uebermangansäure ihren Sauerstoff leicht an oxydirbare Substanzen ab; es unterscheidet sich von dem Chlor das Mangan jedoch dadurch, dass es hierbei als basenbildendes Element in Gegenwart starker Säuren Manganoxydulsalze, wie $MnSO_4$, liefert. Ueberhaupt wird die Uebereinstimmung des Mangans mit dem Chlor in den niederen Oxydationsstufen immer geringer und verschwindet unten, abgesehen von der gleichen typischen Formulirung der correspondirenden Verbindungen, fast ganz. Dagegen zeigt das Mangan in seinen Oxydul- und Oxydverbindungen, sowie in der Mangansäure vielfache Aehnlichkeit mit den beiden ihm benachbarten Elementen Chrom und Eisen, resp. deren entsprechenden Verbindungen.

Das System weist mehrere Lücken auf, indem man Elemente, die sich als Homologe an das Mangan anschlossen, bis jetzt nicht mit Sicherheit kennt. Vielleicht ist das Samarium (s. u.) dazu berufen, eine dieser Lücken auszufüllen; bei der geringen Kenntniss, die man bis jetzt von diesem Elemente hat, ist das jedoch bis jetzt noch völlig unsicher.

44. Mangan.

Mn = 54.94.

Der Braunstein, das Mangansuperoxyd, war schon im Alterthum bekannt, wurde aber stets mit dem Magneteisen verwechselt. Eine Untersuchung über den Braunstein, den Pott 1740 als eisenfrei erkannt hatte, veröffentlichte Scheele 1774, indem er nachwies, dass derselbe an brennbare Substanzen leicht Sauerstoff abgibt und ein eigenthümliches Metalloxyd enthalte, dessen Reduction bald darauf Gahn wirklich gelang (1807). Da man vielfach den Braunstein im Gegensatz zu der weissen Magnesia (Bittererde) als „schwarze Magnesia“ bezeichnet hatte, nannte man das neue Metall Manganesium, woraus später durch Abkürzung Mangan wurde. In Form von Verbindungen findet man dieses Element häufig.

Das verbreitetste und wichtigste Vorkommen des Mangans ist dasjenige als Braunstein oder Pyrolusit, MnO_2 ; ausserdem findet man noch andere Oxyde oder Oxydhydrate dieses Metalls, namentlich den Braunit, Mn_2O_3 , Manganit, $Mn_2O_4H_2$, und Hausmannit, Mn_3O_4 . Von weiteren Manganerzen sind besonders der Manganspath, $MnCO_3$, und der Mangankies, MnS_2 , zu nennen. Endlich kennt man nicht nur verschiedene Mangankiesel oder Silicate des Mangans, sondern es tritt dieses Metall auch in zahlreichen Mineralien als Nebenbestandtheil auf, gewöhnlich zusammen mit Eisen, aber im Allgemeinen in viel geringerer Menge als letzteres; häufig zeigt es sich nur in Spuren als färbender Bestandtheil.

Die Oxyde lassen sich nur durch feinzerteilte Kohle bei stärkster Weissglut zu Metall reduciren, indem man beispielsweise das reine Oxyduloxyd Mn_3O_4 (Deville), zur Vermeidung von Kohlengas des Metalls, mit einer für die vollständige Reduction nicht ausreichenden Menge von Zuckerkohle unter einer Glasdecke und bei Anwesenheit von Kalk und Flussspath in einem Kalktiegel zusammenschmilzt; bequemer noch ist das Arbeiten im elektrischen Ofen. Aus Manganchlorür kann man das Metall durch Reduction vermittelst Natriums, oder durch Elektrolyse abscheiden.

Das Mangan erscheint als grauweisses Metall mit röthlichem Schimmer; wenn es kohlehaltig ist, gleicht es dem Gusseisen. Je nach seiner Darstellung ist das Metall mehr oder weniger hart wie Stahl und besitzt auch ein wechselndes bis zu 8.0 ansteigendes specifisches Gewicht. Das Mangan ist spröde und lässt sich, obwohl nicht ganz leicht, pulverisiren. Seine Schmelztemperatur liegt bei etwa 1900° und bei etwas höherer Temperatur tritt Verflüchtigung ein. An feuchter Luft oxydirt sich das Mangan rasch, und entwickelt aus Wasser im Zustande feiner Zertheilung (besonders als elektrolytisch abgeschiedenes Pulver) den Wasserstoff mit grosser Energie. Von verdünnten Säuren, selbst von Essigsäure, wird das Metall leicht gelöst. Kohlenstoff- oder siliciumhaltiges Mangan zeigt sich bedeutend widerstandsfähiger und besitzt auch einen sehr grossen Grad von Härte.

Von Bedeutung für die Stahlindustrie sind die Legirungen des Mangans mit dem Eisen. Ein Gusseisen mit 10 bis 20 Proc. Mangan, das Spiegeleisen, wird aus einem Gemenge von Braunstein und Spath-eisenstein durch den Hochofenbetrieb gewonnen; das kohlenstoffreiche Gusseisen, welches über 25 Proc. Mangan enthält und nicht mehr magnetisch ist, bezeichnet man als Ferromangan und verwendet dasselbe beim Bessemerprocess.

Sauerstoffverbindungen des Mangans.

Das Mangan bildet mit dem Sauerstoff eine Reihe von Oxyden:

Manganoxydul oder Monoxyd, MnO .

Manganoxyd oder Sesquioxyd, Mn_2O_3 .

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 .

Mangansuperoxyd oder Dioxyd, MnO_2 .

Mangansäureanhydrid, MnO_3 .

Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 .

Verbindungen dieser Oxydationsstufen mit Wasser (Hydrate) und anderen Oxyden (Salze) sind gleichfalls bekannt.

Manganoxydul, MnO . Sehr selten in kleinen glänzend grünen regulären Krystallen als Manganosit vorkommend. Durch Glühen eines der höheren Oxyde in einem Strom von Wasserstoffgas oder Kohlenoxyd erhält man das Manganoxydul als grünes Pulver; wurde bei der Reduction in eine möglichst niedrige Temperatur innegehalten, so geht das Oxydul an der Luft leicht in braunrothes Mn_3O_4 über; durch starkes Glühen in einem chlorwasserstoffhaltigen Wasserstoffstrome erhält man es in luftbeständigen, smaragdgrünen regulären Octaedern.

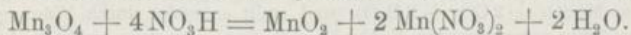
Manganoxydulhydrat, MnO_2H_2 , selten als Pyrochroit. Wird bei völligem Luftabschluss aus den Lösungen der Manganoxydulsalze als weisser flockiger Niederschlag gefällt. An der Luft geht derselbe rasch in braunes Oxydhydrat über und muss daher in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet werden; hierdurch erhält man ein Pulver, das an der Luft entzündet und (zuweilen auch spontan) zu Mn_3O_4 verglimmt. Das Manganoxydul und sein Hydrat sind starke Basen und liefern mit Säuren gut krystallisierende und beständige Salze.

Manganoxyd, Mn_2O_3 , findet sich mineralisch in kleinen, dunkelbraunen quadratischen Octaedern als Braunit, vom spec. Gew. 4.8, und wird am sichersten durch vorsichtiges Glühen der übrigen Manganoxye im Sauerstoffstrome künstlich dargestellt.

Manganoxydhydrat, $Mn_2O_4H_2$, tritt als rhombisch krystallisirender oder derber Manganit (spec. Gew. 4.4) auf, der auf unglasirten Thonplatten einen braunen Strich gibt (der sehr ähnliche Braunstein liefert einen schwarzen Strich). Durch Oxydation des frischgefällten Oxydulhydrats an der Luft entsteht es als dunkelbraunes Pulver, das sich als schwache Base erweist und mit Säuren unbeständige Salze gibt.

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 , findet sich als Hausmannit in eisenschwarzen, metallglänzenden Quadratoctaedern oder körnigen Aggregaten. Entsteht bei sehr starker Glühhitze aus dem Oxyd Mn_2O_3 , wie auch aus allen übrigen Oxyden und Hydraten des Mangans beim

heftigen Glühen an der Luft, als braunrothes, beim Erhitzen schwarz werdendes Pulver vom spec. Gew. 4·8; aus Mn_2O_3 oder MnO_2 erhält man es bei der stärksten Weissglut in der regulären Octaederform, wie sie das Magneteisenerz auch aufweist. Bei tieferen Temperaturen dargestelltes Mn_3O_4 , sowie auf nassem Wege gewonnenes wasserhaltiges Oxyduloxyd, lösen sich in der Kälte in concentrirten Säuren unter Bildung von Manganoxydul- neben Oxydsalz, wonach man das Oxyduloxyd als eine salzähnliche Verbindung $Mn_3O_3 \cdot MnO$ auffassen könnte. Durch kochende verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird dagegen Mn_3O_4 , der Mennige entsprechend und sich wie $MnO_2 \cdot 2 MnO$ verhaltend, in Oxydulsalz und Mangansuperoxyd resp. -hydrat gespalten:



Mangansuperoxyd, Mangandioxyd, MnO_2 . Als hauptsächlichstes und für die Praxis wichtigstes Manganerz erscheint der Pyrolusit (spec Gew. 5·0) oder Braunstein, in dunkel stahlgrauen, säulenförmigen rhombischen Krystallen oder in faserigen und derben Massen. Künstlich kann man das Superoxyd gewinnen, indem man salpetersaures Manganoxydul einen Tag lang auf 160° erhitzt; es bildet sich so in der gleichfalls rhombischen, aber vom Pyrolusit abweichenden Krystallform des Polianits. Manganocarbonat $MnCO_3$, geht beim Erhitzen an der Luft auf 300° in oxydulhaltiges Mangansuperoxyd über; behandelt man dieses Gemenge mit kalter verdünnter Salzsäure, so bleibt das Superoxyd ungelöst. Beim Glühen liefert das Mangansuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zuerst Sesquioxyd Mn_2O_3 ; bei fortgesetztem schärferen Glühen Oxyduloxyd Mn_3O_4 (vgl. S. 11). Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure liefert das Superoxyd Mangansulfat und Sauerstoff: $MnO_2 + SO_4H_2 = MnSO_4 + H_2O + O$. Mit kalter Salzsäure erhält man eine tief braune Lösung von Mangansuperchlorid, $MnCl_4$, das schon beim gelinden Erwärmen in Manganchlorür $MnCl_2$ und freies Chlor Cl_2 zerfällt (Darstellung des letzteren, S. 135). Aus der stark sauren Manganchlorürlösung erhält man nach dem Verfahren von Weldon, durch Einleiten von Luft bei 55° in die vermittelst Kalkstein neutralisirte und dann mit Kalkmilch versetzte Lösung, unter leicht erfolgender Oxydation des zunächst gebildeten Manganoxydulhydrats $MnO_2 \cdot H_2O$ ($2MnO_2 \cdot H_2O + CaO_2 \cdot H_2O + O_2 = 2MnO_2 \cdot CaO + 3H_2O$) den zur Chlorentwicklung auf's neue tauglichen „Weldonschlamm“, ein salzartiges Calciummanganit $2MnO_2 \cdot CaO$ (S. 419). Wie aus der Existenz derartiger Manganite hervorgeht, zeigt das Mangansuperoxyd, ähnlich dem Bleisuperoxyd, je nach Umständen das Verhalten einer schwachen Base oder einer schwachen Säure. — Es sind mehrere Oxydhydrate ($MnO_2 \cdot H_2O$ u. s. w.) des Mangansuperoxyds bekannt, jedoch nur schwierig rein darstellbar. Dieselben entstehen u. a. bei Einwirkung von Chlor oder Brom, sowie von Hypochloriten auf Manganoxydulsalze bei Gegenwart von Alkali, oder beim Zusatz von Wasser zu einer Mischung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, und bilden schwarze Pulver, welche Basen gegenüber das Verhalten von schwachen Säuren zeigen. In ähnlicher Weise wie für die Gewinnung von Chlor benutzt man den Braunstein auch für diejenige von Brom und Jod, ausserdem

zum Entfärben oder Färben des Glases und der Thonwaren, in der Eisenindustrie und zur Darstellung des Chamäleons.

Da der Werth des natürlichen — meist unreinen und wasserhaltigen — Braunsteins für die Chlorentwicklung etc. vom Gehalt an Mangansuperoxyd abhängt, hat man verschiedene Methoden zur Bestimmung des letzteren ausgearbeitet. Man treibt z. B. aus der Mischung einer abgewogenen Braunsteinprobe mit reiner rauchender Salzsäure durch Erwärmen alles Chlor aus, absorbiert dasselbe durch eine Jodkaliumlösung ($\text{Cl}_2 + 2\text{KJ} = \text{J}_2 + 2\text{KCl}$) und bestimmt die abgeschiedene, dem Chlor äquivalente Jodmenge durch Titiren mit einer genau eingestellten Lösung von unterschwefligsaurem Natron ($\text{J}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 2\text{NaJ} + \text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2$), wobei die Bläuung von Stärkekleister als Indicator benutzt wird. Oder: man bringt die abgewogene Braunsteinprobe mit verdünnter Schwefelsäure und überschüssiger Oxalsäure zusammen ($\text{MnO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{MnSO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), und stellt entweder durch Wägung die Quantität des gasförmig entweichenden Kohlendioxyds fest, oder man ermittelt durch Fertigtitiren mit Chamäleon MnO_4K den unverändert gebliebenen Antheil der Oxalsäure (von welcher man anfänglich ein genau abgemessenes Quantum zugefügt hat). Oder: man löst eine gewogene Menge Eisendraht in verdünnter warmer Schwefelsäure und setzt zu dieser frisch bereiteten Lösung von FeSO_4 die feingepulverte, abgewogene Braunsteinprobe zu, worauf ein Theil des Eisenvitriols zu schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt wird; nachdem man schliesslich die Menge des unangegriffenen Eisenvitriols durch Fertigtitiren mit Chamäleon bestimmt hat, ersieht man aus der Differenz die Menge des durch den Braunstein oxydirten Eisenvitriols und somit auch den Werth des Braunsteins selbst.

Mangantrioxyd, Mangansäureanhydrid, MnO_3 . Bildet nach neueren Angaben eine dunkelrothe Masse, die bei 50° verdampft und deren Dämpfe stark zum Husten reizen. Die hellrothe wässrige Lösung enthält freie Mangansäure MnO_4H_2 , welche unter Abscheidung von Dioxyd und Sauerstoff bald in eine dunkelrothe Lösung von Dimangansäure $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{H}_2$ übergeht. Die Dämpfe des Mangantrioxyds lösen sich in wässrigen Alkalien mit der grünen Farbe der mangansauren Salze oder Manganate (MnO_4K_2 etc.).

Manganheptoxyd, Uebermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 , bildet sich als dunkelrothbraunes, cantharidenglänzendes Oel, wenn man Kaliumpermanganat in kleinen Mengen in gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure einträgt. Das Manganheptoxyd ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim raschen Erwärmen äusserst lebhaft in Dioxyd und Sauerstoff; es wirkt als energisches Oxydationsmittel und entzündet viele organische Substanzen. Es ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung zu Uebermangansäure MnO_4H auf. Die im auffallenden Lichte carmoisinrothe, im durchscheinenden violette Lösung dieser letzteren erhält man auch durch Zersetzung eines Permanganats mittelst einer starken Säure, z. B. des Barytsalzes mit der gerade nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure; ferner durch Erwärmen eines Manganoxydulsalzes mit Salpetersäure und überschüssigem Bleisuperoxyd (empfindliche Reaction auf Mangan). Die Lösungen der Uebermangansäure und der übermangansauren Salze wirken stark oxydirend.

Halogenverbindungen des Mangans.

Manganofluorid, MnFl_2 , aus MnCO_3 und Flusssäure, in rosafarbenen Krystallen, die sich unzersetzt glühen lassen.

Manganfluorid, $Mn_2F_6 + 6H_2O$, unbeständige rothe Prismen. Manganfluorwasserstoff, MnF_6H_2 erhält man aus MnO_2 und HF , in brauner Lösung; stark oxydirend. Gibt Doppelsalze.

Manganochlorid, Manganchlorür, $MnCl_2$, entsteht wasserfrei beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Manganocarbonat, oder die Oxyde, oder metallisches Mangan; aus letzterem auch mit Chlorgas und ebenso aus dem Manganoxydul nach dem Vermischen mit Kohle. Blassrothe, zerfliessliche Krystallmasse, die beim Erhitzen schmilzt und sich in einem Chlorwasserstoffstrome bei Rothglut verflüchtigt. Wasserhaltiges Chlorür, $MnCl_2 + 4H_2O$, erhält man beim Auflösen derselben Körper in wässriger Salzsäure und Eindampfen zur Krystallisation in blassrothen monoclinen Prismen oder Tafeln, die zerfliesslich sind und sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen. $MnCl_2 \cdot 2NH_4Cl + H_2O$, regulär krystallisirendes Doppelsalz, dessen Lösung mit Ammoniak keinen Niederschlag gibt, und das beim Erhitzen wasserfreies Chlorür hinterlässt.

Manganchlorid, Mn_2Cl_6 , in der zersetzlichen braunen Lösung des Manganoxydhydrats in kalter Salzsäure. Beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Manganchlorürlösung scheidet sich eine unbeständige gelbe Krystallmasse aus.

Mangantetrachlorid, $MnCl_4$, ist in der braunen Lösung enthalten, die sich beim Uebergiessen von Braunstein mit wässriger Salzsäure bildet, und sich leicht unter Chlorentwicklung zersetzt ($MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$). Ueberschichtet man Mangansuperoxyd mit wasserfreiem Aether und leitet ClH ein, so erhält man eine blaue ätherische Lösung des Tetrachlorids.

Manganperoxychlorid, MnO_2Cl , scheint sich als gelbes Gas zu entwickeln, welches sich in einer Kältemischung zu einer braungrünen Flüssigkeit verdichtet, wenn man zu einer Mischung von Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure langsam geschmolzenes Kochsalz hinzufügt. Es besitzt einen äusserst angreifenden, an die Oxyde des Chlors erinnernden Geruch und explodirt beim Erhitzen. Das Manganperoxyfluorid, MnO_2F , bildet ein grüngelbes Gas.

Die Brom- und Jodverbindungen des Mangans gleichen durchaus den vorstehenden.

Manganoxydul- oder Manganosalze.

Die nahezu farblosen oder blassrothen Manganoxydulsalze lösen sich in Wasser auf, ausgenommen einige wie das Phosphat, Carbonat, Oxalat. In ihrer Krystallform, ihrem Wassergehalt und der Zusammensetzung vieler Doppelsalze sind sie den entsprechenden Salzen der Magnesiagruppe sehr ähnlich (isomorph). Durch Salpetersäure werden sie nicht (wie die Eisenoxydulsalze) oxydirt. Auch das Manganchlorür $MnCl_2$ (s. o.) gehört hierher.

Manganonitrat, $Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$, schwer krystallisirendes, zerfliessliches Salz, das sich leicht unter Selbstoxydation zersetzt.

Manganocarbonat, $MnCO_3$. Findet sich als Manganspath in glänzenden, hellrothen, rhomboedrischen Krystallen und in derben Massen, die in der Regel noch eisen-, magnesium- und calciumhaltig sind. Aus

Manganoxydullösungen erhält man das Carbonat durch Fällung mit kohlensaurem Natron als weisses, wasserhaltiges Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich beständig ist. Beim Erhitzen auf 300° geht es dagegen unter Sauerstoffaufnahme in MnO_2 über.

Manganosulfat, MnSO_4 , wird am einfachsten gewonnen, indem man Braunstein mit Schwefelsäure auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher der gleichzeitig gebildete Eisenvitriol bereits wieder zerstört wird. Man zieht mit Wasser aus und bringt die Lösung durch Einengen zur Krystallisation. Unter einer Temperatur von 6° erhält man hellrothe, monocline, mit dem Eisenvitriol isomorphe Krystalle, $\text{MnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$; zwischen 6° und 20° tricline Krystalle, $\text{MnSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, die mit dem Kupfervitriol isomorph sind; und zwischen 20° und 30° fast farblose sechseckige, rhombische Prismen, $\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Das Manganosulfat löst sich sehr leicht in Wasser, jedoch nicht in absolutem Alkohol auf; die Löslichkeit des Salzes nimmt von 0° bis 55° zu, dagegen oberhalb dieser Temperatur, unter Abscheidung des Salzes $\text{MnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ wieder ab. — Mit Kalium- und Ammoniumsulfat erhält man monocline, schön krystallisirende Doppelsalze z. B. $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, isomorph mit den entsprechenden Doppelsalzen des Kobalts, Nickels, Magnesiums, Zinks etc.

Manganoxyd- oder Manganisalze.

Dieselben krystallisiren theilweise nur schwierig aus ihren dunkelbraunen Lösungen, sind unbeständig und geben unter Bildung von beständigen Oxydulsalzen leicht Sauerstoff ab; durch viel Wasser und Säuren werden sie zerlegt.

Manganisulfat, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, wird durch Erhitzen von reinem Dioxyd mit concentrirter Schwefelsäure auf 138° erhalten. Dunkelgrünes Pulver, welches sich bei 160° unter Sauerstoffabgabe in Manganosulfat umwandelt und an der Luft zu einer violetten Flüssigkeit zerfliesst, die auf Wasserzusatz Manganoxydhydrat ausscheidet. Setzt man zu der sauren Lösung dieses Salzes Kaliumsulfat zu und dampft stark ein, so erhält man in dunkelvioletten Reguläroctaedern den Manganalaun, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, der durch viel Wasser unter Bildung von Manganoxydhydrat zersetzt wird.

Mangandioxydsalze.

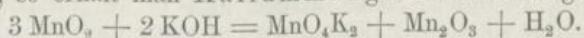
Das Mangandioxyd erweist sich je nach Umständen als schwache Base oder schwache Säure. Es bildet einige dem Mangantetrachlorid entsprechende Salze, wie z. B. Mangandisulfat, $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, das man nach Frémy aus Kaliumpermanganat mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure in der Kälte als eine gelbe Lösung erhalten soll. Derartige Verbindungen konnten jedoch noch nicht isolirt werden.

Einige Manganite [z. B. Psilomelan oder Hartmanganerz, $2 \text{MnO}_2 \cdot (\text{Mn}, \text{Ba}, \text{K}_2)\text{O}$] kommen natürlich vor; künstlich werden sie auf verschiedene Weise erhalten. Durch Einblasen von Luft bei 55° verwandeln sich Manganoxydul- und Oxydhydrat bei Gegenwart von

Kalk oder Magnesia leicht in Manganite wie $2 \text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ („Weldon-schlamm“ s. o.). Zahlreiche zum Theil krystallinische Manganite entsprechen der Formel $5 \text{MnO}_2 \cdot \text{R}^{\text{II}}\text{O}$. Ein Manganomanganit Mn_5O_8 bildet gelbe, glänzende Krystallblättchen.

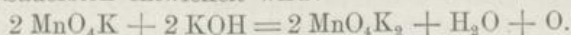
Mangansaure Salze oder Manganate.

Schmilzt man gleiche Theile fein gepulvertes Mangansuperoxyd und Kalihydrat, so erhält man Kaliummanganat und Manganoxyd:



Die Oxydation ist vollständiger, wenn man der Schmelze Kaliumchlorat oder Nitrat zusetzt, oder bei Luftzutritt glüht; man löst die dunkelgrüne Masse in wenig Wasser und erhält beim Eindunsten der Lösung im luftverdünnten Raume grünschwarze, metallglänzende rhombische Prismen MnO_4K_2 , isomorph mit Kaliumsulfat und Kaliumchromat.

Kaliummanganat bildet sich auch, wenn man eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat und Kalihydrat solange zum Sieden erhitzt, als Sauerstoff entwickelt wird:



Beim Erkalten scheidet sich das Kaliummanganat krystallinisch aus, und kann durch Umkrystallisiren aus verdünnter Kalilauge im luftverdünnten Raume gereinigt werden.

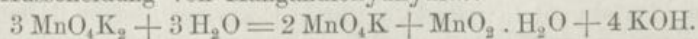
Kaliummanganat, MnO_4K_2 , schwarzgrüne rhombische Krystalle.

Baryummanganat, MnO_4Ba , smaragdgrünes, mikrokrystallinisches unlösliches Pulver.

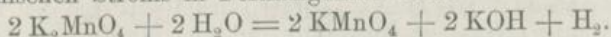
Die intensive blaugrüne Färbung der Alkalimanganate macht deren Entstehen zu einer der empfindlichsten qualitativen Reactionen auf Mangan.

Uebersäure Salze oder Permanganate.

Die schön krystallisirenden Permanganate, isomorph mit den Perchloraten, lösen sich in Wasser mit purpurrother Farbe mehr oder weniger leicht. Sie bilden sich beim Zersetzen der Manganate durch Wasser, unter Ausscheidung von Mangandioxydhydrat:



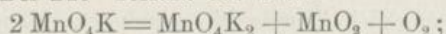
Eine ähnliche Zerlegung findet durch verdünnte Säuren, auch durch Chlor statt. Im Grossen löst man zur Kaliumpermanganatdarstellung die rohe Kaliummanganatschmelze (s. o.) in Wasser und leitet Kohlendioxyd ein. Manganate, in einem zweizelligen Bade mit poröser Scheidewand bei der Anode aufgelöst, gehen auch durch die oxydirende Wirkung des galvanischen Stroms in Permanganate über:



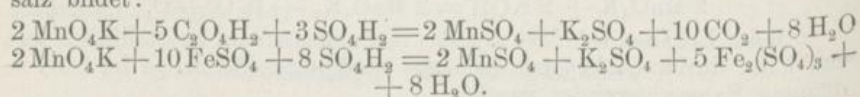
Elektrolysirt man Kalilauge mit metallischem Mangan als Anode, so geht das Metall als Kaliumpermanganat in Lösung.

Der auffallende Farbenwechsel, welchen die grüne Lösung des Kaliummanganats in blau, violett und purpurroth erleidet, veranlasste Scheele zur Aufstellung des Namens „Chamaeleon minerale“

für dasselbe; der Name Chamaeleon wird jedoch auch für das Kaliumpermanganat benutzt, welches in Folge der entgegengesetzten Umwandlung (s. o.) seine dunkelpurpurrothe Farbe in grün umändert. Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man das in 15 bis 16 Theilen kalten Wassers lösliche **Kaliumpermanganat**, MnO_4K , rein in schwarzrothen, metallglänzenden rhombischen Prismen, die mit Kaliumperchlorat, ClO_4K , isomorph sind. Bei 240° zerfällt das Salz:



mit Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohle gibt es verpuffende Gemische. In concentrirter alkalischer Lösung wird es schon durch Kochen reducirt (s. o.), in verdünnter erleidet es diese Umwandlung dagegen nur in Anwesenheit oxydirbarer organischer Substanzen. Durch freien Wasserstoff, ferner durch Ammoniak, Phosphor- und Arsenwasserstoff wird die Kaliumpermanganatlösung in braunes Oxydhydrat, das sich abscheidet, übergeführt; dasselbe wird auch durch manche oxydirbare Kohlenstoffverbindungen, z. B. Oxalsäure, ausgeschieden. Oxydirt man mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, z. B. in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, so wird die Lösung farblos, indem sich Manganoxydulsalz bildet:

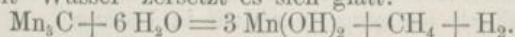


Auf der leichten Reducirbarkeit des Permanganats nach diesen Gleichungen beruht seine Anwendung zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und der Oxalsäure; man lässt dabei die dunkelrothe Lösung aus einer Bürette zu der zu bestimmenden, in verdünnter Schwefelsäure gelösten Substanz zufließen und erkennt das Ende der Reaction an der bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit beim geringsten Ueberschuss des Kaliumpermanganats. Seine oxydirenden Eigenschaften machen das Salz zu einem guten Desinfectionsmittel.

Mangansulfid (Schwefelmangan), MnS .

Dasselbe findet sich bisweilen als Manganblende in dunkel stahlgrauen Würfeln und Octaedern oder in krystallinischen Massen vom specif. Gew. 4. Aus Manganoxydulsalzlösungen fällt mit Schwefelammonium fleischrothes, wasserhaltiges Schwefelmangan, das sich an der Luft sehr bald oxydirt und in Säuren, selbst in Essigsäure, leicht löslich ist. Ein etwas wasserärmeres grünes Schwefelmangan fällt namentlich mit überschüssigem Schwefelammonium in der Hitze aus. Mangandisulfid, MnS_2 , kommt mineralisch als regulär krystallisirender Hauerit vor.

Mangancarbid, Mn_3C . Dieses Carbid wird bei der Temperatur des elektrischen Ofens aus Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 und Zuckerkohle gewonnen; mit Wasser zersetzt es sich glatt:



Für den qualitativen Nachweis des Mangans ist zu bemerken, dass alle höheren Oxyde desselben beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung in Manganchlorür MnCl_2 übergehen; aus dessen durch Ammoniak völlig neutrali-

sirter Lösung fällt durch schwach gelbes Schwefelammonium das charakteristische Mangansulfid nieder. Von besonderer Empfindlichkeit sind die Reactionen auf Mangan durch Ueberführung in mangansaures Alkali (Schmelze auf dem Platinblech) oder in Permanganat (mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure, s. o.). Die Gewichtsbestimmung geschieht in der Form von Oxyduloxyd, Mangansulfür, Mangansulfat oder Pyrophosphat; ferner durch Titration.

45. Samarium.

Sa = 150.

Die Stellung dieses Elements im periodischen System, sowie seine chemische Individualität überhaupt sind noch ganz unsicher; sein Atomgewicht würde es, wenn richtig bestimmt, in die Gruppe des Mangans einreihen. Das durch mühsame Operationen aus den Erden des Orthits und Thorits abscheidbare Samariumoxyd, Sa_2O_3 , ist ein weisses, kaum gelbliches Pulver, das von Säuren leicht unter Bildung gelber Lösungen aufgenommen wird; das weisse Hydrat ist gelatinös und in Alkalien unlöslich. Die Salze haben einen süssen adstringirenden Geschmack. $\text{SaCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, tafelförmige, zerfliessliche Krystalle. $\text{Sa}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, blassgelbe, sehr lösliche Prismen. $\text{Sa}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, wohlentwickelte, glänzende Krystalle, nicht leicht löslich. Samariumperoxyd, $\text{Sa}_4\text{O}_9(?)$, aus den Salzlösungen durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, als gelatinöser leicht Sauerstoff abgebender Niederschlag.

Gruppe VIa. Chromgruppe.

Wie das Mangan als metallisches, basenbildendes Element sich der Gruppe der Halogene anschliesst, hat man auch für die Sauerstoff- und Schwefelgruppe eine Untergruppe von Elementen vorwiegend metallischen Charakters: (Chrom—Molybdän—Wolfram—Uran). Die Aehnlichkeit dieser Elemente mit (Schwefel—Selen—Tellur) tritt wiederum deutlich in den höchsten Sauerstoffverbindungen hervor. Man kennt für die Glieder der Chromgruppe dem Schwefeltrioxyd SO_3 entsprechende Oxyde CrO_3 , MoO_3 , WO_3 und UO_3 , sowie Hydrate von der Form der Schwefelsäure SO_4H_2 und Salze, die den schwefelsauren Salzen gleich zusammengesetzt und mit denselben isomorph sind. Die „Sechswerthigkeit“ gegen Sauerstoff und Chlor zeigt sich für die Chrommetalle auch in den Oxychloriden: dem Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 correspondiren Chromoxychlorid CrO_2Cl_2 , ferner MoO_2Cl_2 und MoOCl_4 , WOCl_4 . Das Wolframhexachlorid, WCl_6 , geht unzersetzt in den gasförmigen Aggregatzustand über, zerfällt jedoch bei Ueberhitzung des Dampfs in WCl_5 und Cl . Molybdän und Uran vermögen dagegen nur Pentachloride, MoCl_5 und UCl_5 zu bilden; UCl_5 ist zudem sehr unbeständig.

Während die Elemente der Schwefelgruppe auch die schwach sauren Oxyde SO_2 , SeO_2 und TeO_2 bilden, hat man in den entsprechenden Oxyden der Chromgruppe CrO_2 , MoO_2 , WO_2 Substanzen von indifferentem, weder basischem noch saurem Verhalten.

In den niederen Oxydations- und Chlorationsstufen wird die Uebereinstimmung der Schwefelgruppe und Chromgruppe noch geringer, sobald man Substanzen von typisch ähnlicher Zusammensetzung vergleicht. Die tieferen Oxyde des Chroms bilden dagegen Salze, welche grosse Aehnlichkeit mit denjenigen des Mangans, Eisens und Aluminiums aufweisen. Für Molybdän und Wolfram kennt man die entsprechenden Salze mit Oxysäuren nicht; diese beiden Elemente erscheinen vorzugsweise sechswerthig.

Von allen bekannten Elementen besitzt Uran das höchste Atomgewicht; neben Thorium einziger Repräsentant einer sonst noch völlig unbekanntem Periode weist es in mehrfacher Hinsicht ganz eigenenthümliche Verbindungsverhältnisse auf; insbesondere hat man ein freilich sehr unbeständiges Urantetroxyd UO_4 .

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum
Chrom	52.14	6.8	oberhalb 2000°	7.7
Molybdän . .	96.03	9.1	sehr hoch	10.5
Wolfram . . .	184.1	19.13	sehr hoch	9.6
Uran	239.4	18.7	ca. 1500	12.8

46. Chrom.

Cr = 52.14.

Das Chrom tritt nur in Verbindungen auf und wurde 1797 von Vauquelin in einem sibirischen Mineral, dem Rothbleierz, CrO_4Pb , entdeckt; seinen Namen erhielt es von der starken Färbung seiner Verbindungen ($\chi\rho\omega\mu\alpha$ die Farbe). Ausser dem Metalle selbst beobachtete der genannte Chemiker noch die Existenz des grünen Chromoxyds Cr_2O_3 und der Chromsäure CrO_3 und wies bald darauf das Chrom als färbende Substanz im Smaragd und im Spinell nach. Im Chromeisenstein, Cr_3O_4Fe , dem Hauptausgangsmaterial für die übrigen Verbindungen des Chroms, wurde das Element bereits 1799 wahrgenommen. Obwohl das Chrom noch in manchen Eisenerzen, und spurenweise im Serpentin, in Glimmern und Chloriten, die grüne Färbung besitzen, vorkommt, gehört es doch zu den in der Natur weniger verbreiteten Grundstoffen.

Das Metall kann man in verschiedenartiger Weise, obwohl nicht ganz leicht, darstellen. Aus Chromchlorid, Cr_2Cl_6 , erhält man Chrom, wenn man bei Rothglut in einem Wasserstoffstrome Natriumdampf über ersteres leitet. Ferner bekommt man Chrom dadurch, dass man ein Gemenge von 1 Thl. violettem Chromchlorid und 2 Thln. geschmolzenem Chlorkalium-Chlornatrium in einen hessischen Tiegel fest eindrückt, mit 2 Thln. Zink und schliesslich mit einer stärkeren Lage von Chlorkalium überschichtet und das Ganze so zum Glühen erhitzt, dass möglichst wenig vom Zink verbrennt; dem

entstandenen Metall entzieht man das Zink mit verdünnter Salpetersäure, wobei das Chrom in hellen kleinen Rhomboëdern zurückbleibt. Aus Chromoxyd, Cr_2O_3 , erhält man es durch sehr starkes Glühen mit Kohle. Im elektrischen Schmelzofen bekommt man durch Reduktion von Chromoxyd mittels Kohle ein kohlehaltiges Rohchrom, das man zur Reinigung im Voltabogen umschmilzt. Elektrolyse von Chromalkalichlorid, mit technischem Chrom als Anode, wurde vorgeschlagen.

Das **Chrom** bildet ein glänzendes, hellgraues Krystallpulver oder nahezu weisse, kleine Rhomboëder vom specif. Gew. 6.8; es schmilzt erst im elektrischen Ofen und erstarrt dann zu einer glänzenden, stahlgrauen, politurfähigen Masse. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt Chrom sich nur langsam, in Sauerstoff verbrennt es mit hellem Licht; durch Eintragen in schmelzendes Kaliumchlorat oder in Salpeter erhält man chromsaures Kali, CrO_4K_2 . Alkalien lösen es leicht bei Gegenwart von Kaliumchlorat oder Salpeter. Durch Salpetersäure wird es nicht angegriffen. In erwärmter verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich das Chrom rasch unter Wasserstoffbildung auf; beim Erhitzen in Chlorgas gibt es violettes Chromchlorid.

Ein Zusatz von Chrom macht Metalle und Metalllegirungen erheblich widerstandsfähiger gegen hohe Temperaturen und gegen die meisten chemischen Agentien; Chromlegirungen werden daher zur Herstellung von Geräthen und Apparaten neuerdings häufiger benutzt.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

Chromoxydul, CrO , ist wasserfrei nicht bekannt; Chromoxydulhydrat, CrO_2H_2 , erhält man aus sauerstofffreien Chromchlorurlösungen durch Zusatz von Kalilauge als gelben Niederschlag, der bei Luftabschluss getrocknet und erhitzt unter Entbindung von Wasser und Wasserstoff in das Sesquioxid übergeht ($2\text{CrO}_2\text{H}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$).

Chromoxyd, Chromsesquioxid, Cr_2O_3 , bildet sich beim Glühen der verschiedenen Oxydationsstufen des Chroms, beispielsweise aus Trioxyd: $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$, sowie aus Chromoxydhydrat; ferner aus chromsauren Salzen mit flüchtiger Basis oder auch aus solchen mit fixen Alkalien nach Schwefelzusatz. Das amorphe, grüne Oxyd erstarrt, im Gebläsefeuer geschmolzen, zu einer grünschwarzen, metallglänzenden und sehr harten Krystallmasse; in dunklen hexagonalen Kryställchen vom spec. Gew. 5.61 erhält man es beim Durchleiten der Dämpfe von Chromoxychlorid durch eine glühende Röhre. Das amorphe Chromoxyd löst sich leicht in Säuren, während das stark geglühte darin fast ganz unlöslich ist, und erst durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Zusammenschmelzen mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen wird. Silicate, sowohl natürliche (s. o.) als auch die künstlichen Glasflüsse, werden durch Chromoxyd schön grün gefärbt. Chromoxydhydrat $\text{Cr}_2\text{O}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$: ist die Zusammensetzung des hellblauen Niederschlags, der durch Ammoniak in alkalifreien Chromoxydsalzlösungen entsteht, nach dem Trocknen über Schwefelsäure. Derselbe geht im Vacuum fast ganz in $\text{Cr}_2\text{O}_6\text{H}_6$ über, und beim Erwärmen in einem Wasserstoffstrom auf 220° in $\text{Cr}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$; beim stärkeren Erhitzen bildet sich unter plötzlichem Erglühen in Säuren schwer lösliches Chromoxyd Cr_2O_3 .

Eine früher für Bedrucken von Papier und Stoffen sehr viel benutzte Farbe ist „Guignet's Grün,“ ein kleine Mengen Borsäure enthaltendes Chromoxydhydrat $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{H}_4$ (durch Erhitzen von Kaliumdichromat und Borsäure, sowie nachheriges Auslaugen dargestellt). Das durch fixe Alkalien gefällte Chromoxydhydrat, sowie der beim Kochen der alkalischen Lösung ausgeschiedene Niederschlag enthalten chemisch gebundenes Alkali, welches mit Wasser nicht ausgewaschen werden kann. Ueberhaupt verhält sich das Chromoxyd Basen gegenüber wie ein schwaches Säureanhydrid und bildet die Chromite; ein solches ist das Chromoxyduloxyd, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}$, welches durch Elektrolyse von chromchloridhaltigem Chromchlorür bei geringer Stromdichtigkeit ausfällt. Ein derartiges Chromit ist auch der Chromeisenstein, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ (s. u.). Zahlreich und gut charakterisirt sind ausserdem die Chromoxydsalze, die häufig sowohl wasserhaltig und krystallisirbar, wie auch wasserfrei und dann nicht löslich auftreten (s. u. CrCl_3 , $\text{Cr}_2[\text{SO}_4]_3$).

Chromsäureanhydrid, Chromtrioxyd, CrO_3 . Durch Schmelzen von Chromoxyd mit Alkalien an der Luft, oder in Gegenwart von Kaliumchlorat oder Salpeter resultirt eine gelbe, wasserlösliche Schmelze, die chromsaures Alkali enthält, z. B. CrO_3K_2 ; die gelbe Lösung wird durch Ansäuren roth und enthält dann sogenanntes saures chromsaures Kali oder Kaliumbichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ($2 \text{CrO}_3\text{K}_2 + 2 \text{HCl} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 2 \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$); versetzt man eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes (s. u.) mit dem anderthalbfachen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten der heiss gewordenen Mischung Chromtrioxyd in rothen Prismen aus, die man durch Absaugen und Aufstreichen auf poröse Platten sowie Digeriren mit sehr starker Salpetersäure von der Mutterlauge befreit.

Die scharlachrothen rhombischen Krystalle des Chromsäureanhydrids schmelzen unzersetzt bei 190° und gehen bei ca. 250° unter Sauerstoffabgabe in das Oxyd Cr_2O_3 über. Beim starken Abkühlen der bei 100° gesättigten wässrigen Lösung des Anhydrids scheidet sich Chromsäure, CrO_4H_2 , in rothen zerfliesslichen Kryställchen aus. Die wässrige Lösung des Chromtrioxyds wird wegen der Leichtigkeit, womit das Trioxyd Sauerstoff an alle oxydirbaren Körper abgibt, besonders beim Arbeiten mit organischen Substanzen, häufig zu Oxydationen verwendet; dazu benutzt man vielfach auch eine Oxydationsmischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die sog. Chromsäuremischung, durch deren Reduction dann immer, neben dem Oxydationsproduct, Chromalaun (s. u.) entsteht:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 4 \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{Aceton}) = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \\ + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2.$$

Beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol geht Chromsäureanhydrid unter Verpuffung in grünes Chromoxyd über; in absolutem Aether löst es sich dagegen unzersetzt. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure geht CrO_3 unter Sauerstoffentwicklung in Chromisulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ über, mit Salzsäure unter Chlorabgabe in Chromichlorid Cr_2Cl_6 . Durch theilweise Reduction der Chromsäure erhält man als braune Pulver mehrere nur wenig untersuchte Oxyde, die scharf getrocknet annähernd die Formel (CrO_2) haben und die man Chromsuperoxyde nennt. Man kann

dieselben indessen als Chromoxydsalze der Chromsäure, $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ etc. auffassen, da sie beim Erwärmen mit Alkalien in die beiden genannten Componenten zerfallen und sich durch Vermischen von Kaliumchromat mit Chromoxydsalzlösungen etc. darstellen lassen.

Halogenverbindungen des Chroms.

Chromchlorür, CrCl_2 , entsteht durch Erhitzen von Chrom in einem Chlorwasserstoffstrome, oder durch Erwärmen von Chromchlorid, Cr_2Cl_6 , in Wasserstoffgas, solange noch Chlorwasserstoff entweicht. Glänzende weisse Krystallmasse, deren blaue Lösung in Wasser den Sauerstoff mit sehr grosser Energie aufnimmt (Absorptionsmittel für dieses Gas); dieselbe färbt sich daher an der Luft grün unter Sauerstoffaufnahme und ist ein ungemein starkes Reductionsmittel.

Chromchlorid, Cr_2Cl_6 oder CrCl_3 . Bildet sich beim Erhitzen des Chroms in einem Chlorstrome und wird dargestellt, indem man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in trockenem Chlorgas stark glüht. Violette Blättchen, die sich in einer Chloratmosphäre bei Gluthitze sublimiren lassen, beim Glühen an der Luft aber unter Chlorabgabe in Chromoxyd übergehen. Bei etwa 1200° entspricht die Dampfdichte der Formel CrCl_3 . In Wasser ist es als reines Präparat nur bei sehr lange anhaltendem Kochen löslich, rasch jedoch, wenn man Spuren von Chromchlorür zufügt. Eine solche grüne wässrige Lösung erhält man auch direct durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure; dieselbe scheidet beim langsamen Verdunsten zerfliessliche grüne Krystalle, $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$, ab. Das wasserfreie Chlorid lässt sich aus denselben jedoch nur durch Trocknen im Chlor- oder Salzsäurestrom gewinnen, da beim Trocknen oder Eindampfen an der Luft bei 100° zunächst Oxychloride entstehen, die bei erhöhter Temperatur ganz in Chromoxyd übergehen.

Die entsprechenden Chromverbindungen mit Br, J und Fl sind nur wenig bekannt.

Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2 , entsteht beim Erwärmen von Alkali-chromaten mit Kochsalz und (schwach rauchender) Schwefelsäure z. B. $\text{CrO}_4\text{K}_2 + 2 \text{NaCl} + 4 \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{SO}_4\text{KH} + 2 \text{SO}_4\text{NaH} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Es bildet eine leicht bewegliche dunkelrothe Flüssigkeit vom specif. Gew. 1.96 bei 0° und dem Siedep. 117° . An der feuchten Luft raucht das Chromoxychlorid stark, da es sich mit Wasser rasch zersetzt ($\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3 + 2 \text{ClH}$). Die Chlorchromsäure, $\text{CrO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, ist nur in ihren Salzen bekannt; das Kaliumchlorochromat, CrO_3ClK , entsteht beim gelinden Erwärmen von 3 Theilen Kaliumbichromat mit 4 Theilen concentrirter Salzsäure und bildet grosse rothe Krystalle, die durch Wasser in Kaliumbichromat und Salzsäure zerlegt werden. Chromoxyfluorid, CrO_2Fl_2 , ist eine rothe Flüssigkeit und gibt rothe Dämpfe.

Chromoxydsalze.

Dieselben sind äusserst oxydirbar (vgl. CrCl_2) und nur wenig bekannt.

Schwefelsaures Chromoxydul, $\text{CrSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von Chrom in Schwefelsäure; blaue Krystalle, isomorph mit Eisenvitriol. Gibt mit Kaliumsulfat ein Doppelsalz $\text{CrSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$.

Chromoxydsalze; Chromite.

Schwefelsaures Chromoxyd, Chromisulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Gleiche Theile des bei 100° getrockneten Chromoxydhydrats und concentrirter Schwefelsäure geben eine grüne Flüssigkeit, die beim längeren Stehen violett wird und eine blaugrüne Krystallmasse von Chromsulfat abscheidet. Löst man letzteres in Wasser und setzt Alkohol bis zur beginnenden Trübung zu, so scheiden sich allmählich blauviolette octaedrische Krystalle, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$, aus. Die wässrige Lösung derselben wird beim Kochen grün, indem eine hydrolytische Spaltung eintritt, worauf durch Alkohol nichts mehr gefällt wird; das fällbare violette, neutrale Salz bildet sich erst wieder beim längeren Stehen einer solchen Lösung. Das in einem Kohlendioxidstrome bei höherer Temperatur scharf getrocknete, wasserfreie Sulfat bildet eine blassrothe, in Wasser und Säuren unlösliche Masse. Auch saure und basische Chromisulfate sind bekannt.

Mit den Alkalisulfaten vereinigt sich das Chromsulfat zu Doppelsalzen, den sogenannten Chromalaunen (vgl. S. 297 f.). Kaliumchromsulfat oder Chromalaun, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, wird am bequemsten dargestellt, indem man eine mit Schwefelsäure vermischte Lösung von Kaliumbichromat durch Erwärmen mit Alkohol oder Einleiten von Schwefeldioxyd reducirt. Der Chromalaun bildet grosse Octaeder, die im auffallenden Lichte grünschwarz, im durchfallenden dunkelroth erscheinen; zu seiner Lösung braucht er 6–7 Theile Wasser; die wässrige Lösung des Chromalauns erleidet beim Aufkochen eine länger andauernde Veränderung, ähnlich derjenigen des Chromsulfats.

Da Chromoxyd eine schwache Base ist, sind Salze mit schwachen Säuren, wie CO_2 und SO_2 , nicht durch Doppelzersetzung erhältlich.

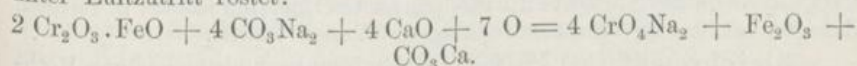
Wie die Thonerde zeigt auch das Chromoxyd starken Basen gegenüber das Verhalten eines Säureanhydrids; hierdurch erklärt sich das Verhalten von Chromoxydsalzlösungen gegenüber Alkalien, welche das zunächst ausgefüllte Chromoxydhydrat wieder auflösen, indem Chromoxydnatron oder Natriumchromit, $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Na}_2$, gebildet wird. Das wichtigste Chromit ist der **Chromeisenstein**, $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Fe}$, welcher sich in braunschwarzen Reguläroctaedern oder in derben Massen vorfindet, meist auf Serpentin. Türkischer Chromeisenstein wird als Hauptausgangsmaterial zur Darstellung von Chrompräparaten benutzt. Aus demselben Mineral gewinnt man im Hochofen das Ferrochrom, eine Legirung von Chrom und Eisen, die zur Chromstahlbereitung dient.

Chromsaure Salze oder Chromate.

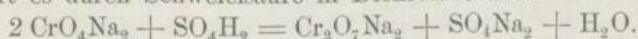
Die aus dem Chromtrioxyd durch Wasseraufnahme entstehende Chromsäure, CrO_4H_2 , ist der Schwefelsäure, SO_4H_2 , durchaus analog und bildet die mit den Sulfaten isomorphen neutralen Chromate. Die sogenannten Bichromate entsprechen dagegen in ihrer Constitution den Bisulfaten nicht, sondern leiten sich von einer der Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, entsprechenden Pyrochromsäure, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$, ab. Man kennt ausserdem Chromate, welche als Salze von Polychromsäuren, beispielsweise

einer Trichromsäure, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}\text{H}_2$, aufzufassen sind. Als allgemeine Formeln hat man: $\text{MO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OM}$, $\text{MO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OM}$, $\text{MO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OM}$, u. s. w. Aus den neutralen Chromaten entstehen die Polychromate bei Einwirkung von Säuren und letztere gehen umgekehrt mit Alkalien wieder in die ersteren über. Die neutralen Chromate sind meistens blassgelb, die Polychromate orange bis roth gefärbt. Glutbeständig erweisen sich nur die neutralen Alkalisalze, während die anderen Chromate beim Glühen Sauerstoff entwickeln, indem die Chromsäure in Chromoxyd übergeht. Diese letztere Umwandlung findet leicht durch die verschiedensten oxydirbaren Stoffe statt, während umgekehrt das Chromoxyd durch Oxydation in Gegenwart von Alkalien die chromsauren Salze liefert.

Natriumchromat, $\text{CrO}_4\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt unter 0° in zerfliesslichen, gelben, mit Glaubersalz isomorphen Säulen; oberhalb 30° wasserfrei. Es wird fabrikmässig aus Chromeisenstein dargestellt, indem man denselben feingepulvert mit Soda und Kalk in Flammöfen unter Luftzutritt röstet:

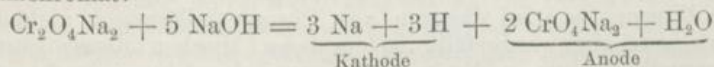


Man laugt das Natriumchromat aus der Schmelze mit Wasser aus und führt es durch Schwefelsäure in Dichromat über:

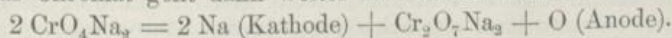


Hierbei fällt zuerst in der Wärme das schwerlösliche wasserfreie Natriumsulfat aus, und nach genügendem Eindampfen krystallisirt Natriumbichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, in rothen Krystallen, welche das Ausgangsmaterial für alle Chrompräparate sind; eventuell verarbeitet man das Salz schon vor seiner Ausscheidung auf Kaliumbichromat.

Natriumchromit $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (aus Chromeisenstein) lässt sich auch auf elektrolytischem Wege in Natriumbichromat überführen. Hierzu gibt man die Lösung von Chromoxydhydrat in übersehtüssiger Natronlauge in eine als Anodenraum dienende Thonzelle, die in Wasser eingestelt wird. Durch elektrolytische Oxydation erhält man zunächst Natriumchromat:



Das Chromat geht dann weiter in Bichromat über:



Chromate erhält man auch durch Elektrolyse von Alkalilaugen mit Chrom oder Ferrochrom als Anode (die gelöst wird).

Kaliumbichromat, rothes chromsaures Kali, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Das Kaliumbichromat wird im Grossen aus Natriumbichromat durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge Chlorkalium in concentrirter Lösung dargestellt, wobei in der Hitze Chlornatrium ausfällt, worauf die geklärte Mutterlauge beim Erkalten Kaliumbichromat auskrystallisiren lässt. Dieses Salz kann man dann durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig rein erhalten, da es sich bei 100° im gleichen, bei Zimmertemperatur dagegen erst im zehnfachen Gewichte Wasser löst. Es bildet

grosse, orangerothe trichline Krystalle, die bei Rothglut zu einer hellen, rothen Flüssigkeit schmelzen und sich erst bei Weissglut zersetzen ($2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 = 2\text{CrO}_4\text{K}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$); beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure gibt das Kaliumbichromat Chromalaun, indem reiner Sauerstoff entweicht. Seine stark oxydirenden Eigenschaften machen es zu einem heftigen Gift; man benutzt es häufig als Reagenz, sowie auch in der Färberei; Verwendung in der Photographie findet es, weil eine Mischung von Gelatine und Kaliumbichromat durch Belichtung dunkel und unlöslich in Wasser wird. Das neutrale gelbe Kaliumchromat, CrO_4K_2 , entsteht, wenn man die Lösung des Bichromats genau mit Pottasche neutralisirt und zur Krystallisation eindampft. Es bildet gelbe rhombische Pyramiden, die sich schon in der Kälte im doppelten Gewichte Wasser lösen, und isomorph mit Kaliumsulfat sind.

Baryumchromat, CrO_4Ba , wird durch Alkalichromate aus Barytlösungen als citronengelbes, in Wasser und Ammoniak unlösliches, in verdünnten Säuren lösliches Pulver ausgefällt; das Calciumchromat, CrO_4Ca , sowie das Strontiumchromat, CrO_4Sr , sind schwer in reinem, dagegen leichter in chromsäurehaltigem Wasser löslich.

Bleichromat, CrO_4Pb , findet sich mineralisch als monoclines Rothbleierz und fällt aus Bleisalzlösungen mit neutralem oder saurem Kaliumchromat als orangegelbes Pulver, welches sich in Wasser nicht, in Salpetersäure und Kalilauge dagegen leicht auflöst. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst unzersetzt, gibt jedoch bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff ab; letzteres thut es weit leichter, falls brennbare Substanzen zugegen sind und findet daher in der Elementaranalyse Verwendung, besonders wenn die zu analysirende Substanz schwefel- oder chlorhaltig ist. Unter der Bezeichnung „Chromgelb“ findet das Bleichromat als Malerfarbe Verwendung. Das Chromgelb geht bei der Behandlung mit Natronlauge in ein basisches Bleichromat, CrO_5Pb_2 , das „Chromroth“, über.

Silberchromat, CrO_4Ag_2 , rothbrauner, krystallinischer Niederschlag.

Chromsulfid, Cr_2S_3 , bildet sich in Form grauschwarzer, metallglänzender Krystalle u. a. durch Vereinigung von Chrom und Schwefel in der Wärme; es wird dagegen aus Chromoxydlösungen nicht durch Schwefelammonium ausgefällt, indem beim Mischen dieser Lösungen Chromoxydhydrat unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff entsteht. Beim Glühen in einem Wasserstoffstrom geht es in Chromsulfür, CrS , über, welches dann ein schwarzes, durch Säuren schwer angreifbares Pulver ist.

Chromsilicid, Cr_3Si , lässt sich durch Erhitzen von pulverförmigem Eisen und Silicium im Wasserstoffstrom herstellen. Harte Legirung.

Charakteristisch für die Chromverbindungen ist die grüne Farbe, welche das Chromoxyd der Borax- oder Phosphorsalzperle ertheilt. Aus den Lösungen des Chromoxyds wird durch Ammoniak ein hellgrünblauer Niederschlag von Chromoxydhydrat gefällt. Von andern Oxydhydraten unterscheidet sich dasselbe dadurch, dass es in kalter Natron- oder Kalilauge sich mit grüner Farbe löst, aber beim Kochen dieser Lösungen ausfällt und auch nach dem Wiedererkalten unlöslich bleibt. Kocht man die grüne Lösung des Chromoxydnatrons mit Bleisuperoxyd, so wird sie unter Bildung von Chromsäure gelb und aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Essigsäure Bleichromat aus. Für die quantitative

Bestimmung wird das Chrom gewöhnlich als Chromoxyd gewogen, seltener als Bleichromat oder Baryumchromat. Die Chromsäure kann man auch durch maassanalytische Methoden bestimmen.

47. Molybdän.

Mo = 96.03.

Im Alterthum bezeichnete man als Molybdän ($\mu\omicron\lambda\upsilon\beta\delta\delta\omicron\varsigma$, Blei) verschiedene wirklich bleihaltige Mineralien, dann aber auch bleiähnliche, weiche und abfärbende Substanzen, wie Wasserblei oder Molybdänglanz, MoS_2 , und Reissblei oder Graphit. Diese beiden Mineralien untersuchte Scheele 1778 und 1779, und stellte dabei ihre Verschiedenheit fest; den Molybdänglanz führte er vermittelt Salpetersäure in die Molybdänsäure über, eine weisse, erdartige Substanz, deren Reduction zu Metall bald darauf gelang. Von dem zweiten wichtigeren Vorkommen des Molybdäns in der Natur, dem Gelbbleierz, MoO_4Pb , zeigte Klaproth 1797, dass es molybdänsaures Bleioxyd sei.

Das **Molybdän** wird aus seinen Oxyden oder Chloriden durch Reduction mit Wasserstoff im Porzellanrohr bei Rothglut isolirt, oder indem man im Kohlentiegel ein Gemisch von Molybdänoxyd mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen solange erhitzt, dass das Metall nur theilweise geschmolzen ist. Man erhält es als stahlgraues, nur schwierig schmelzbares Pulver, oder bei sehr hohen Temperaturen als silberglänzenden, harten Regulus vom spec. Gew. 9.1. Es ist hämmerbar und schmiedbar wie Eisen. An der Luft oxydirt es sich bei beginnender Rothglut erst zu braunem, dann zu blauem Oxyd und schliesslich zu Molybdäntrioxyd MoO_3 . Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird das Molybdän nicht angegriffen, dagegen leicht von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst. Es nimmt Kohlenstoff auf und gibt im elektrischen Ofen mit überschüssiger Kohle ein krystallisirtes Carbid Mo_3C .

Molybdänmonoxyd, MoO . Sein schwarzes Hydrat entsteht aus Dichlorid mit KOH.

Molybdänsesquioxyd, Mo_2O_3 . Lässt sich aus dem Trioxyd durch vorsichtige Reduction im Wasserstoffstrom gewinnen. Beim Digeriren einer farblosen Lösung des Trioxyds in Salzsäure mit Zink erhält man, unter Durchgang durch intermediäre Molybdänmolybdate, welche intensiv blaue und grüne Färbung zeigen, eine braune Flüssigkeit (für Molybdän charakteristische Reaction). In dieser dunkelbraunen Lösung befindet sich ein Salz des Molybdänsesquioxyds und mit Ammoniak wird daraus braunschwarzes Oxydhydrat, $\text{Mo}_2\text{O}_6\text{H}_6$, ausgefällt. Daraus entsteht beim Erhitzen unter Luftabschluss tiefschwarzes Sesquioxyd, als Pulver von metallischem Aussehen.

Molybdändioxyd, MoO_2 . Aus Lösungen des Tetra- oder Pentachlorids (für welches letztere man keine entsprechende Oxydationsstufe kennt) fällt mit Ammoniak Molybdäntetraoxydhydrat, MoO_4H_4 , als brauner Niederschlag, in Wasser in geringer Menge mit gelbrother Färbung und schwach saurer Reaction löslich. Das Oxydhydrat hinterlässt beim Erhitzen im Vacuum reines Dioxyd, MoO_2 , welches auch auf anderen Wegen erhältlich ist: tief blauviolette Nadeln, indifferent gegen Kalilauge und Salzsäure, mit Salpetersäure in Trioxyd übergehend.

Molybdäntrioxyd, Molybdänsäureanhydrid, MoO_3 . Das Trioxyd bildet den wichtigsten Ausgangspunkt für die übrigen Molybdänverbindungen. Man stellt es gewöhnlich durch Rüsten des Molybdänglanzes oder Behandlung desselben mit Salpeter-

säure dar, krystallisirt zur weiteren Reinigung das Ammoniak Salz um und glüht dasselbe. Molybdänsäureanhydrid, MoO_3 , ist ein lockeres weisses Pulver, färbt sich gelb bei stärkerem Erhitzen und schmilzt zu einer rothgelben Flüssigkeit. In Wasser löst es sich nur äusserst schwierig, dagegen leicht in Alkalien oder Ammoniak unter Salzbildung: Kaliummolybdat, MoO_4K_2 , kleine zerfliessliche Krystalle; Ammoniummolybdat $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$, wird durch Alkohol in kleinen Prismen ausgefällt, während beim Verdampfen seiner Lösung das gewöhnliche Ammoniumheptamolybdat, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, in hexagonalen Prismen anschießt. Derartige Polymolybdate gibt es sehr viele, wie z. B. Kaliumdimolybdat, $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{K}_2$; Kaliumtrimolybdat, $\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; u. s. w. Das in der Natur vorkommende unlösliche Bleimolybdat oder Gelbbleierz, MoO_4Pb , krystallisirt in gelben, glänzenden, quadratischen Krystallen.

Aus den löslichen Molybdaten scheidet sich beim vorsichtigen Hinzufügen von Salz- oder Salpetersäure die Molybdänsäure, MoO_4H_2 , in glänzend weissen, im Wasser kaum löslichen Krystallblättchen aus, die sich bei weiterem Zusatz der genannten Säuren wieder lösen. Vermischt man eine derartige aus Ammoniummolybdat erhaltene salpetersaure Lösung mit Phosphorsäure oder der sauren Auflösung eines Phosphats, indem man einen Ueberschuss dieser letzteren sorgfältig vermeidet, so scheidet sich je nach der Concentration sofort oder nach einiger Zeit ein canariengelber, krystallinischer Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat aus, dessen Zusammensetzung sehr annähernd der Formel $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 + 12\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Dieser Niederschlag ist in überschüssigem salpetersaurem Ammoniummolybdat ganz unlöslich, und daher zum qualitativen Nachweis, wie zur quantitativen Bestimmung der Phosphate in saurer Lösung vorzüglich geeignet. Man kann die mit etwas saurem Ammoniummolybdat gewaschene Fällung wieder in Ammoniak lösen und dann mit „Magnesiamixtur“ als Ammoniummagnesiumphosphat die Phosphorsäure zur definitiven Wägung abscheiden. — Durch Kochen des Ammoniumphosphormolybdats mit Königswasser resultirt Phosphormolybdänsäure $\text{OP}(\text{OMoO}_2.\text{OMoO}_2.\text{OMoO}_2.\text{OMoO}_2.\text{OH})_3$ gelbe triline Prismen (Reagenz auf Alkaloide).

Molybdändichlorid, MoCl_2 . Beim Glühen in einem Kohlendioxidstrom zerfällt das Sesquichlorid ($\text{Mo}_2\text{Cl}_6 = \text{MoCl}_2 + \text{MoCl}_4$), wobei das Dichlorid (MoCl_2) als amorphes blaugelbes, luftbeständiges und schwer flüchtiges Pulver zurückbleibt. In Alkohol und Aether ist es löslich, in Wasser unlöslich, wird aber von Salzsäure aufgenommen und krystallisirt daraus in wasserhaltigen, glänzend gelben Nadeln.

Molybdäntrichlorid oder Sesquichlorid, Mo_2Cl_6 , wird durch Reduction des Pentachlorids im Wasserstoffstrom bei 250° als eine dem rothen Phosphor ähnliche Masse oder in kupferrothen Lamellen gewonnen. Die luftbeständige Substanz löst sich in kaltem Wasser nicht, wird aber von kochendem zersetzt. Wärme spaltet es in Di- und Tetrachlorid.

Molybdäntetrachlorid, MoCl_4 . Sublimirt beim Erhitzen des Sesquichlorids im Kohlendioxidstrom als braunes, mikrokristallinisches Pulver. An der Luft zerfliesst es zu einer braunen Lösung und scheidet sich auch bei der Verflüchtigung theilweise zu zersetzen.

Molybdänpentachlorid, MoCl_5 . Man erhält diese höchste Chlorirungsstufe des Molybdäns bei anhaltendem Erhitzen von reinem Molybdän in trockenem Chlorgas als schwarze, strahlig krystallinische Substanz, die bei 194° schmilzt und bei 268° siedet. Die rothen Dämpfe haben die normale Dichte für MoCl_5 . In absolutem Alkohol oder Aether löst sich das Pentachlorid unter Färbung; an feuchter Luft raucht es und zerfliesst zu einer braunen, wässrigen Flüssigkeit.

Man kennt mehrere Oxychloride des Molybdäns, namentlich MoOCl_4 , grüne, sehr leicht flüchtige Krystalle, und MoO_2Cl_2 , in denen die Sechswerthigkeit zu Tage tritt.

Molybdändisulfid, MoS_2 , findet sich als Molybdänglanz oder Wasserblei in röthlichgrauen hexagonalen Krystallen oder in derben Massen vom spec. Gew. 4.6—4.9, die grau abfärben und wegen ihrer Aehnlichkeit mit Graphit früher lange mit diesem identificirt wurden. Es entsteht aus dem Trisulfid beim Glühen unter Luftabschluss.

mals sehr stark im Wasserstoffstrome, dann erhält man nahezu reines, glänzend stahlgraues Metall vom spec. Gew. 7.06. An der Luft erhitzt verbrennt das Niob; in Salzsäure, Salpetersäure oder deren Mischung löst sich das Metall zwar kaum, leicht aber in warmer concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit.

Niobdioxyd, Nb_2O_5 , durch Erhitzen von Kaliumnioboxyfluorid, $NbOF_3 \cdot 3KFl$ mit Natrium und Ausziehen der Masse mit Wasser, als schwarzes, luftbeständiges Pulver.

Niobtetroxyd, Nb_2O_4 , bläuliches dunkles Pulver, aus Pentoxyd beim starken Glühen in Wasserstoff. Verbrennt wie das vorige, stark erhitzt, zu Pentoxyd.

Niobpentoxyd, Nb_2O_5 , wird am bequemsten aus dem tantalfreien grönländischen Columbit dargestellt. Weisses, in der Hitze sich gelb färbendes, nicht schmelzbares Pulver vom spec. Gew. 4.5. Niobsäure wird aus dem Oxychlorid oder Pentachlorid mit Wasser, sowie aus den Alkalisalzen durch Säuren abgeschieden; von ihr und den Polyniobsäuren leiten sich die Niobate ab, z. B. Kaliumhexaniobat $Nb_6P_{12}K_6 + 16H_2O$.

Niobtrichlorid, $NbCl_3$, aus den Dämpfen des Pentachlorids beim Durchleiten durch glühende Röhren. Jodähnliche, mit Wasser sich nicht zersetzende Krystallkrusten, die eigenthümlicher Weise durch Erhitzen in Kohlendioxydgas in Nioboxychlorid übergehen: $NbCl_3 + CO_2 = NbOCl_3 + CO$.

Niobpentachlorid, $NbCl_5$, durch Einwirkung von Chlor auf eine Mischung von Pentoxyd und Kohle in gelben Krystallen, die bei 194° schmelzen und bei 240.5° sieden.

Nioboxychlorid, $NbOCl_3$, farblose Krystallmasse, bei Rothglut verdampfend.

Entsprechende Verbindungen erhält man mit Brom und Fluor; das Nioboxyfluorid, $NbOF_3$, bildet mit anderen Fluoriden Doppelsalze, z. B. $NbOF_3 \cdot 3FlK$.

52. Didym.

Neodym $Nd, 140.8(?)$ und Praseodym $Pr, 143.6(?)$.

Das Didym wurde 1842 als Begleiter des Cers und Lanthans (woher sein Name, $\delta\acute{\iota}\delta\upsilon\mu\omicron\iota$, Zwillinge) von Mosander aufgefunden, und lange Zeit als einheitlicher Grundstoff betrachtet. Das Metall hat einen Stich in's Gelbliche, das spec. Gew. 6.54; es ist härter als Cerium. Es verbrennt leicht und mit hellstem Glanze.

Didymtrioxyd, Di_2O_3 , bläuliche Masse; $Di(OH)_3$, voluminöser, blassrother Niederschlag. Dem Trioxyd entsprechen rosafarbene Didymsalze, deren Lösungen durch dunkle Absorptionsspectren ausgezeichnet sind, welche zusammenfallen mit den Emissionsspectren, die das Oxyd beim starken Glühen entsendet, ohne sich zu verflüchtigen.

Didympentoxyd, Di_2O_5 , aus dem Nitrat im Sauerstoffstrome, braun gefärbt und unter Sauerstoffaustritt leicht wieder in das Trioxyd übergehend.

Neuere Untersuchungen stellen jedoch die chemische Individualität des, nach Auffindung des nordcarolinischen Monazits leichter zugänglich gewordenen Grundstoffs in Frage.

Durch fractionirte Krystallisation der Doppelnitrate zerlegte Auer v. Welsbach 1885 das Didym in seine Componenten, die beiden neuen Elemente Neodym 140.8 und Praseodym 143.6. Die Salze derselben geben zwei von einander verschiedene Absorptionsspectren, welche mit einander vereinigt das Absorptionsspectrum der alten Didymsalze geben. Auch die Funkenspectren des Neodyms und Praseodyms sind ganz verschieden. Die Salze des Neodyms sind blauröthlich, diejenigen des Praseodyms apfelgrün. Für beide Elemente waren in grösseren Präparaten in Chicago ausgestellt je das Suboxyd, Hydrat, Peroxyd, Hydrocarbonat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Oxalat, Phosphat, Ammoniumdoppelnitrat und Ferrocyanür. Neuerdings ist der völlig elementare Charakter auch des Neodyms und Praseodyms wieder angezweifelt worden, da Präparate derselben aus verschiedenen Ausgangsmaterialien nicht immer dieselben Absorptionstreifen geben.

Molybdäntrisulfid, MoS_3 . Wird aus concentrirten Molybdatlösungen gefällt, wenn man mit H_2S sättigt und Salzsäure zufügt; brauner Niederschlag, der sich in Alkalisulfiden unter Bildung von Sulfomolybdaten, wie MoS_4K_2 , löst.

Molybdäntetrasulfid, MoS_4 , voluminöser braunrother Niederschlag gleichfalls als Sulfosäureanhydrid fungirend, indem er die „Persulfomolybdate“, wie z. B. MoS_5KH , bildet. Die aus einer solchen Salzlösung abgeschiedene freie Persulfomolybdänsäure zerfällt in Tetrasulfid und Schwefelwasserstoff.

Für analytische Zwecke ist das Trioxyd (s. o.) die wichtigste Molybdänverbindung.

48. Wolfram.

W = 184.1.

In der Natur findet sich das Wolfram in Form wolframsaurer Salze, namentlich als gelber bis rother, quadratischer Tungstein oder Scheelit, WO_4Ca ; als schwarzbrauner, monoclener Wolframit (von Agricola „lupispuma“ genannt), $\text{WO}_4(\text{Fe}, \text{Mn})$; als quadratischer Scheelbleispath, WO_4Pb ; u. s. w. Scheele zeigte 1781, dass der Tungstein das Kalksalz einer eigenthümlichen Säure sei und 1783 beobachteten die Brüder d'Elhujar, dass der Wolfram dieselbe Säure enthält wie der „Scheelit“, jedoch in Verbindung mit Eisen und Mangan. Die letztgenannten Forscher waren auch im Stande, das Metall zu reduciren, welches den Namen Wolfram behielt.

Das Wolfram wird im Grossen dargestellt und findet Verwerthung in der Stahlindustrie, da der etwa 8 Proc. W enthaltende Wolframstahl sehr zähe und hart ist; isolirt wurde eine Eisenwolframlegirung FeW_2 in äusserst harten hexagonalen Krystallen. Das reine Metall gewinnt man durch Reduction seiner Oxyde oder Chloride im Wasserstoffstrom (auch vermittelst Kohle im elektrischen Ofen) als glänzend stahlgraues, hartes und schwer schmelzbares Pulver, vom spec. Gew. 19.13. Mit Sauerstoff verbindet es sich bei höherer Temperatur zu Trioxyd WO_3 , mit Chlor zu Hexachlorid WCl_6 . Salpetersäure gibt WO_3 .

Wolframdioxyd, WO_2 , wird aus dem Trioxyd entweder mit Wasserstoffgas als braunes Pulver erhalten, oder mit Salzsäure und Zink in kupferrothen Blättchen; als Zwischenproduct dieser Reduction bildet sich ein intermediäres blaues Oxyd.

Wolframtrioxyd, WO_3 , scheidet man aus den wolframsauren Salzen, z. B. aus sehr fein gepulvertem Wolframit durch Digestion mit Salpetersalzsäure als citronengelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver ab. Man wäscht dieses gut aus, löst in Ammoniak, dampft zur Krystallisation ein und bekommt durch Glühen des Ammoniaksalzes Wolframtrioxyd. Beim Erhitzen nimmt dieses dunkle Farbe an und schmilzt in einem starken Gebläsefeuer; im Chlorwasserstoffstrom lässt es sich verflüchtigen. In Alkalien löst sich das Trioxyd unter Bildung von Wolframat: WO_4K_2 bildet feine Nadeln; $\text{WO}_4\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ rhombische, leicht verwitternde Tafeln. Aus diesen Salzlösungen fällt mit Säuren in der Kälte weisses Säurehydrat, $\text{WO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, in der Wärme gelbe Wolframsäure WO_3H_2 , die sich aus Flusssäure umkrystallisiren lässt. Neben den normalen Salzen kennt man noch eine Reihe von Polywolframat, $\text{W}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, u. s. w. Von diesen wird das sogenannte Natriumparawolframat, $\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{Na}_{10} + 28\text{H}_2\text{O}$, im Grossen gewonnen, und zum Imprägniren von Holz und Geweben als Feuerschutzmittel benutzt, wozu es für die verschiedenartigsten Stoffe wegen seiner Indifferenz sehr geeignet erscheint.

In ganz ähnlicher Weise wie die Molybdänsäure, verbindet sich die Wolframsäure mit Phosphorsäure zu complicirten Doppelverbindungen. Auch Kieselwolframsäuren, wie $12 \text{WO}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sind dargestellt worden. Eine Verbindung von Natriumdiwolframat mit Wolframdioxyd, $\text{W}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{WO}_2$, bildet goldglänzende Würfel und wird wegen ihrer prächtigen Farbe als „Wolframbronze“ bezeichnet.

Mehrere Chloride des Wolframs sind bekannt.

Wolframdichlorid, WCl_2 , hellgraue, an feuchter Luft sich zersetzende Masse, beim vorsichtigen Erhitzen von WCl_4 in H_2 , oder von WCl_6 in CO_2 entstehend.

Wolframtetrachlorid, WCl_4 , aus den höheren Chloriden darstellbar, graubraune krystallinische Substanz; zerfällt in der Wärme ohne zu schmelzen in flüchtiges Pentachlorid und zurückbleibendes Dichlorid; liefert mit Wasser sofort Dioxyd und Salzsäure.

Wolframpentachlorid, WCl_5 , durch wiederholte Destillation des Hexachlorids im Wasserstoffstrom und zuletzt in CO_2 . Glänzenschwarze Nadeln. Smp. 248° ; Sdp. 275.5° . Die Dampfdichte entspricht WCl_5 . Zersetzt sich mit Wasser hauptsächlich ins intermediäre blaue Oxyd mit ClH .

Wolframhexachlorid, WCl_6 , bildet sich beim Erhitzen des Wolframs in vollkommen trockenem und luftfreiem Chlor. Schwarzwiolette Krystallmasse, Smp. 275° ; Sdp. 347° . Die Dampfdichte (13.16 bei 350°) ergibt die Formel WCl_6 . Mit Wasser entsteht das Trioxyd.

Wolframdioxychlorid, WO_2Cl_2 , bildet hellgelbe vierseitige Blättchen und ein Wolframtetrachlorid, WOCl_4 (aus $\text{WO}_3 + 2 \text{WCl}_6 = 3 \text{WOCl}_4$); prächtigrothe Prismen; Smp. 210° ; Sdp. 227.5° .

Weniger kennt man die Verbindungen des Wolframs mit anderen Halogenen.

Wolframdisulfid, WS_2 , metallglänzendes Pulver, entsteht durch Reduction im Wasserstoffstrom aus dem Wolframtrisulfid, WS_3 ; dieses letztere wird aus den Auflösungen des Trioxyds in Alkalisulfiden durch Salzsäure als brauner Niederschlag gefällt, der ganz die Eigenschaften eines Sulfosäureanhydrids besitzt und sich daher in Schwefelalkalien unter Bildung krystallisirbarer Salze leicht wieder löst.

49. Uran.

$\text{U} = 239.4.$

Das Uran, welches unter den bekannten Elementen das höchste Atomgewicht besitzt, findet sich nur selten, vorzugsweise im meist amorphen, schwarzen Uranpecherz (Pechblende) als Uranoxydoxydul, $\text{U}_3\text{O}_8 = 2 \text{UO}_3 \cdot \text{UO}_2$, mitunter auch als Phosphat, Arseniat oder Sulfat. Der Pechblende wurde mehrfach anderweitige Zusammensetzung zugeschrieben, bis Klaproth 1789 darin ein neues Metall entdeckte, welches seinen Namen von dem 1781 beobachteten Planeten Uranus erhielt. Von einer Reihe der erfahrensten Chemiker wurde das Urandioxyd, UO_2 , welches beim Erhitzen der höheren Uranoxyde mit reducirenden Substanzen entsteht, für das metallische Element selbst gehalten, bis Pélégot 1841 das letztere wirklich darstellte.

Man gewinnt das metallische Uran durch Zusammenschmelzen des Tetrachlorids UCl_4 (1 Thl.) mit Natrium (0.66 Thl.) und Chlorkalium (2 Thle.) unter einer Decke von Chlorkalium in einem Porzellantiegel, der in einem mit Kohlenpulver nachgefüllten Graphittiegel steht; schliesslich wird die Temperatur bis zum Schmelzen des Metalls erhöht. Durch Elektrolyse des geschmolzenen Doppelsalzes $\text{UCl}_4 \cdot 2 \text{NaCl}$ erhält man fein zertheiltes Metall. Am bequemsten erhält man neuerdings Uran durch Reduction seiner Oxyde mittelst Kohlenstoff bei der Temperatur des elektrischen Ofens.

Das bei etwa 1500° geschmolzene, fast stahlharte Uran hat äusserlich Aehnlichkeit mit dem Eisen, besitzt aber das spec. Gew. 18.7. An der Luft oxydirt sich das Uran oberflächlich schon bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt beim Erhitzen, hauptsächlich zu Uranoxyd-oxydul. Wasser zerlegt es bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam. Von verdünnten Säuren wird es leicht aufgenommen.

Hauptsächlich kennt man zwei Reihen von Uranverbindungen; diejenigen des „Oxyduls“ vom Typus UR_4 und die des „Oxyds“ vom Typus UR_6 , welche letzteren die beständigeren sind; ausserdem sind ein Pentachlorid, UCl_5 , und ein Tetroxyd, UO_4 , bekannt. —

Urandioxyd, Uranoxydul, UO_2 , welches man Jahrzehnte hindurch für das Metall hielt, entsteht aus den höheren Oxyden durch Reduction im Wasserstoffstrom als dunkles krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft in U_3O_8 übergeht und sich, wenn nicht sehr stark geglüht, in Säuren leicht zu den meist grünen, unbeständigen Uranosalzen auflöst: Uransulfat, $U(SO_4)_2 + 8H_2O$, das sich auch mineralisch als Uranvitriol in theilweise oxydirtem Zustande vorfindet, krystallisirt in grünen Prismen, und bildet mit Alkalisulfaten Doppelsalze. Uranochlorid (Urantetrachlorid), UCl_4 , wird durch Verbrennen des Metalls in Chlor erhalten; leichter noch durch Ueberleiten von Chlor über die Mischung eines Uranoxyds mit Kohle bei Rothglut; sein rother Dampf (Dichte 13.3) condensirt sich zu glänzenden, dunkelgrünen Reguläroctaedern, die an der Luft rauchen und sich in Wasser unter Zischen lösen; beim Verdampfen dieser Lösung hinterbleibt Uranoxydulhydrat, UO_2H_2 , welches aus den gelösten Uranosalzen auch durch Alkalien in hellgrünen, leicht oxydirbaren Flocken ausfällt.

Uranpentachlorid, UCl_5 , entsteht aus dem Tetrachlorid und Chlor bei nicht zu hoher Temperatur und bildet lange rubinrothe, das Licht grün reflectirende Krystallnadeln. Die sehr hygroskopische Substanz wird durch Wasser zersetzt und zerfällt vollständig bei ca. 230° wieder in Tetrachlorid und Chlor.

Uranpecherz, $U_3O_8 = 2UO_3 + UO_2$, ein intermediäres Uranoxyd-oxydul, bildet das hauptsächlichste Vorkommen des Urans und enthält gewöhnlich mehr oder weniger Beimengungen. Von letzteren wird das Uran durch Rösten, eine oxydirende Schmelze mit Soda, Ausziehen mit verdünnter Salpeterschwefelsäure und Zusatz von überschüssiger Soda getrennt und schliesslich in Lösung gebracht; durch Kochen mit Salmiak fällt ein ammoniakhaltiger Niederschlag aus, der beim Erhitzen das Trioxyd liefert. Nahe verwandt mit dem Uranpecherz ist der Cleveit, aus dem, wie aus einigen anderen seltenen Mineralien, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich „Helium“ entwickelt (vgl. S. 53). — Ein schwarzes Uranoxyd, beim starken Glühen der übrigen Oxyde an der Luft entstehend, entspricht annähernd der Formel U_2O_5 ; es dient als schwarze Porzellanfarbe.

Urantrioxyd, UO_3 , aus Uranyl nitrat $UO_2(NO_3)_2$ bei 250° als gelbbraunes Pulver. Dasselbe löst sich leicht in Säuren und bildet die Uranoxyd- oder Uranylsalze, in denen das zweiwerthige Radical „Uranyl“ (UO_2)^{II} zwei Wasserstoffatome von Säuren vertritt: Uranyl-

nitrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Auflösen der Uranoxyde in Salpetersäure und krystallisirt in schön fluorescirenden, gelben rhombischen Prismen, die zerfliesslich sind; Uranylsulfat, $\text{UO}_2(\text{SO}_4) + 3\text{H}_2\text{O}$ aus der Lösung des Nitrats, beim Verdunsten nach Schwefelsäurezusatz, in kleinen citronengelben Krystallen, die sich in Wasser leicht lösen, an der Luft jedoch verwittern. Ein Uranhexachlorid ist nicht bekannt; Uranylchlorid, UO_2Cl_2 , bekommt man dagegen leicht aus Urandioxyd, UO_2 , und Chlor als gelbe, leicht schmelzbare Krystallmasse, oder minder leicht, durch Verdampfen der salzsauren Lösung des Trioxyds in Krystallen $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; analog sind das Bromid und Fluorid. Ammonium-uranylphosphat $(\text{UO}_2)_2(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ entsteht auf Zusatz löslicher Phosphate zu einer chlorammoniumhaltigen Lösung von Uranylacetat als gelbgrüner, in Essigsäure nicht löslicher Niederschlag, der zur maassanalytischen Bestimmung, sowohl des Urans, als auch der Phosphorsäure Verwendung findet. Ammonium-uranylcarbonat, $\text{UO}_2(\text{CO}_3) + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, wird durch Digeriren des aus Uranylsalzen mit Ammoniak ausgefallten Ammoniumuranats mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat in Lösung erhalten (Trennung des Urans vom Eisen); aus etwas concentrirter Lösung scheidet sich das Doppelcarbonat beim Erkalten in kleinen gelben Prismen aus. — Mehrere Phosphate (Kalkuranit, Kupferuranit) und Arseniate des Uranyls finden sich bisweilen natürlich vor.

Fügt man zu den Uranylsalzen Alkalien hinzu, so scheiden sich Diuranate aus: Kaliumdiuranat, $\text{U}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, gelbes, geblüht wasserfreies, in Säuren lösliches Pulver. Natriumdiuranat, $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, wird als „Uran gelb“ auch im Grossen dargestellt und bei der Fabrication des gelbgrün fluorescirenden Uranglases benutzt.

Urantetroxyd, $\text{UO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd aus Uranyl nitratlösung als gelblich weisser Niederschlag ausfallend, löst sich in Salzsäure wie die Superoxyde unter Chlorentwicklung auf, und bildet mit Basen in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd die sehr unbeständigen „Peruranate“ z. B. $\text{UO}_8\text{K}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Urandisulfid, U_2S_3 , bekommt man beim Glühen des Urans in Schwefeldampf als amorphes oder (bei höherer Temperatur) krystallinisches Pulver. Aus Uranosalzen fällt ein schwarzer, amorpher, leicht oxydirbarer Niederschlag. Aus Uranylsalzen fällt mit Ammoniumsulfid dunkelbraunes, sehr zersetzliches Uranylsulfid, UO_2S , welches in Säuren und Ammoniumcarbonat leicht löslich ist. (Dieses Verhalten gestattet die Trennung des Urans von den meisten übrigen Metallen.)

Uranocarbide, U_2C_3 , erhält man durch Erhitzen von Uranoxyden mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen als eine Quarz ritzende Krystallmasse. Dieselbe wird von Wasser zerlegt unter Bildung von Aethylen, Methan, Wasserstoff, sowie von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, die von 70—200° unter Hinterlassung eines bituminösen Rückstandes sieden. Vor den übrigen, durch Wasser zersetzlichen Carbiden, die Methan und Acetylen liefern, zeichnet sich das Uranocarbide somit aus, und verdient die an sein Verhalten geknüpfte Ansicht, das Erdoel könne wenigstens theilweise aus derartigen Carbiden entstehen, jedenfalls nähere Prüfung.

Gruppe Va. Vanadingruppe.

Eine Untergruppe mit „fünfwerthigen“ Elementen vorwiegend metallischen Charakters, unfähig flüchtige Wasserstoffverbindungen zu liefern, findet man auch in der Verticalreihe des Stickstoffs. Die drei Elemente (Vanadin-Niob-Tantal) liefern Verbindungen, namentlich Oxyde oder Säureanhydride, M_2O_5 , welche in ihrer Zusammensetzung und einzelnen Eigenschaften denjenigen des Arsens, Antimons und Wismuths nahestehen; daneben erinnern diese in der Natur seltenen Elemente in manchen Punkten an die ihnen im System gleichfalls benachbarten Stoffe Chrom, Molybdän und Wolfram. Individualität und Stellung des Didyms und Erbiums (s. u.) zwischen Niob und Tantal sind noch unsicher.

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum
Vanadin . . .	51.2	5.5	nicht geschmolzen	9.5
Niob	93.9	7.06	nicht geschmolzen	13.3
Tantal	182.5	?	?	?

50. Vanadin.

$$V = 51.2.$$

Dieses Element findet sich nur selten, in Form vanadinsaurer Salze sowie in einigen Eisenerzen. Es wurde im mexikanischen Vanadinit $3(VO_4)_2Pb_3 + PbCl_2$, von Del Rio 1801 zuerst beobachtet, dann aber von ihm und anderen für Chrom gehalten, bis Sefström 1830 das Metall auch in schwedischem Eisen auffand. Reines Vanadin wurde jedoch erst 1867 von Roscoe aus dem Dichlorid durch Reduction vermittelt Wasserstoff, bei sorgfältigstem Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit und Sauerstoff, dargestellt. Vanadinsäure ist durch Kohle selbst im elektrischen Ofen nur schwer zu Metall reducirbar. Das Vanadin ist ein mikrokrystallinisches, grauglänzendes Pulver vom spec. Gew. 5.5. Es vereinigt sich mit Sauerstoff leicht zu Vanadinpentoxyd, V_2O_5 , mit Chlor zu Tetrachlorid und bei Rothglut auch mit Stickstoff. In concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure löst es sich leicht; durch Schmelzen mit Natronhydrat wird es zu Natriumvanadat oxydirt.

Wie der Stickstoff bildet das Vanadin eine Reihe von 5 Oxyden.

Vanadinmonoxyd, V_2O , braunes Pulver, aus dem Metall an der Luft.

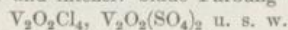
Vanadindioxyd, V_2O_3 , metallglänzendes graues Pulver, aus den höheren Oxyden durch Reduction mit Kalium. Es verbindet sich mit Chlor direct zu $VOCl_3$ und wird nicht von reinen Säuren, sondern nur von Königswasser gelöst. Wegen dieses, einem metallischen Elemente vollkommen entsprechenden Verhaltens wurde das Oxyd lange als

das metallische Vanadin angesehen. — Eine saure Lösung des Vanadindioxyds lässt sich auf indirectem Wege so gewinnen, dass man die schwefelsaure Lösung des Pentoxyds mit Zink oder Natriumamalgam reducirt.

Vanadindichlorid (VCl_2)_n, bildet sich in apfelgrünen, glimmerähnlichen, hexagonalen Tafeln beim Durchleiten des Tetrachloriddampfs mit Wasserstoff durch eine schwachglühende Röhre. Sehr hygroskopisch.

Vanadintrioxyd, V_2O_3 , metallglänzendes schwarzes Pulver, aus dem Pentoxyd beim Glühen in einem Wasserstoffstrom; an der Luft oxydirt es sich unter Sauerstoffaufnahme zu Tetroxyd. Seine grüne, schwefelsaure Lösung lässt sich auch gewinnen, wenn man diejenige des Pentoxyds mit Magnesium reducirt. Vanadintrichlorid, (VCl_3)_n, bleibt bei der Destillation des Tetrachlorids in hellrothen, hygroskopischen Tafeln zurück.

Vanadintetroxyd, V_2O_4 , durch langsame Oxydation des Trioxyds, bildet ein mikrokristallinisches, glänzendes, indigoblaues Pulver und ist in Säuren mit derselben Farbe löslich. Man kennt eine Anzahl von Salzen, welche das vierwerthige Radical „Divanadyl, V_2O_2 “ enthalten und intensiv blaue Färbung besitzen, z. B.:



Mit Basen gibt das Vanadintetroxyd die Hypovanadate, z. B. $V_4O_6Na_2 + 7H_2O$.

Vanadintetrachlorid, VCl_4 , direct aus Metall und Chlor, oder beim wiederholten Ueberleiten von Vanadyltrichlorid mit Chlorgas über eine rothglühende Schicht von Zuckerkohle. Dunkelrothe, bei 154° unter Chlorabspaltung siedende Flüssigkeit.

Vanadinpentoxyd, V_2O_5 . Man scheidet aus der salzsauren Lösung eines natürlichen Vanadats das in Salmiak schwerlösliche Ammoniummetavanadat, $VO_3(NH_4)$, ab, glüht es und reinigt das so erhaltene Pentoxyd auf geeignete Weise vollständig. Das reine Vanadinpentoxyd, V_2O_5 , bildet glänzende, rothbraune, rhombische Prismen und verhält sich je nach Umständen als schwache Base oder als Säureanhydrid.

Mit Säuren bildet das Pentoxyd Salze, welche das dreiverthige Radical „Vanadyl, VO “ enthalten z. B. Vanadylsulfat, $(VO)_2(SO_4)_3$, zerfliessliche rothbraune Krystallmasse; Vanadyltrichlorid, $VOCl_3$, durch Erwärmen des Pentoxyds mit Kohle in einem Chlorstrom, gelbe Flüssigkeit (Sdp. 127°), die durch Wasser in Vanadinsäure übergeführt wird.

Mit Basen gibt das Vanadinpentoxyd Ortho-, Pyro- und Metavanadate, welche den phosphorsauren Salzen entsprechen, sowie noch höher condensirte Polyvanadate. Das Natriumorthovanadat, $VO_4Na_3 + 12H_2O$, sechsseitige Säulen, ist isomorph mit Natriumorthophosphat. — Natriumpyrovanadat, $V_2O_7Na_4 + 18H_2O$, entsteht aus dem vorigen durch Kochen mit Wasser und Ausfällen vermittelst Alkohol. — Natriummetavanadat, VO_3Na , durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 und CO_3Na_2 , gibt beim Kochen mit Wasser Natriumtetravanadat, $V_4O_{11}Na_2 + 9H_2O$, grosse rothe Tafeln.

Mit Schwefel bildet Vanadin die Sulfide V_2S_2 , V_2S_3 , V_2S_5 ; mit Stickstoff die Nitride VN und VN₂.

51. Niob.

Nb = 93.9.

Niob und Tantal finden sich in den Columbiten und Tantaliten fast stets gemeinschaftlich als niob- oder tantalsaure Salze, deren Gemenge während einiger Jahrzehnte nicht als ein solches erkannt wurde, bis die Arbeiten Rose's (1844) und Anderer den Sachverhalt klarlegten. Bisweilen kommen die niobsauren Salze auch tantalfrei vor.

Leitet man die Dämpfe des reinen Niobpentachlorids zugleich mit Wasserstoff durch eine glühende Röhre und erhitzt das Product noch-

53. Erbium.

Er = 166.

Das Atomgewicht dieses seltenen Metalls, welches ein graues, Wasser zersetzendes Pulver bildet, wurde von Cleve zu 166 bestimmt. Das Erbiumoxyd, Er_2O_3 , neben Yttriumoxyd aus Gadolinit darstellbar, besitzt eine sehr schöne Rosafarbe, ist langsam in Säuren löslich und hat das specif. Gew. 8.64. Das nicht flüchtige Oxyd gibt eigenthümlicherweise beim Glühen ein sehr charakteristisches Spectrum von hellen Linien, die den dunklen Streifen entsprechen, welche das Absorptionsspectrum der Salze aufweist. Die Salze haben eine intensiv rothe Färbung, z. B. $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ u. s. w.; sie sind isomorph mit den Yttriumsalzen und Didymsalzen.

54. Tantal.

Ta = 182.5.

Das Tantal kommt stets in Gemeinschaft mit dem Niob (s. o.) vor. Das Element selbst kennt man nicht mit genügender Sicherheit; von Berzelius wird es als schwarzes Pulver (sp. G. 10.08) beschrieben, das an der Luft zu Ta_2O_5 verbrennt. Die Tantalverbindungen werden aus den Tantaliten mit Hilfe des schwerlöslichen Kaliumtantalfuorids, $\text{TaF}_5 \cdot 2 \text{KFl}$, isolirt. Letzteres erhitzt man mit concentrirter Schwefelsäure auf 400° , zieht das Kaliumsulfat mit Wasser aus und erhält aus dem Rückstand, einer Verbindung des Oxyds mit Schwefelsäure, das Tantalpentoxyd, Ta_2O_5 , durch Glühen — je nach der angewandten Temperatur als amorphes oder krystallinisches weisses Pulver. Die Tantalsäure, TaO_3H , bildet die in Wasser unlöslichen Tantalate. Tantalpentachlorid, TaCl_5 , schmilzt bei 211° und verflüchtigt sich bei 242° . Durch Erhitzen des Chlorids in Ammoniakgas erhält man das Tantalnitrid, TaN , welches vorübergehend für das Metall gehalten wurde. Die übrigen Verbindungen des Tantals gleichen vollständig denjenigen des Niobs und reihen sich damit an die Elemente der Stickstoffgruppe an.

Gruppe IVa. Titangruppe.

Die vorwiegend metallische Untergruppe der mittleren Verticalreihe des periodischen Systems (vgl. Tab.) enthält die vierwerthigen Elemente (Titan-Zirconium-Cerium-Thorium), deren Verschiedenheit von der anderen Untergruppe derselben Verticalreihe (Silicium-Germanium-Zinn-Blei) nach allen Richtungen hin keine sehr bedeutende zu sein scheint. Ueberhaupt wird der Unterschied im Gesamtverhalten dieser Untergruppen nach der Mitte des Systems zu immer geringer — am beträchtlichsten ist er für die äusseren Verticalreihen des Systems. Wie vom Silicium bis zum Blei, nimmt auch vom Titan zum Thorium mit wachsendem Atomgewicht der basische Charakter der einzelnen Elemente immer mehr zu, so dass das Thordioxyd, ThO_2 , sowie dessen Oxydhydrat keine Salze mehr mit Alkalien, wohl aber mit starken Säuren zu bilden vermag.

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum
Titan	48.1	?	nicht geschmolzen	?
Zirconium	90.6	4.15	höher als Silicium	21.5
Cerium	140.3	6.73	sehr hoch	20.9
Thorium	232.5	11	sehr hoch	21.1

55. Titan.

Ti = 48.1.

Ein noch unbekanntes Metall wurde von Gregor 1789 im Menachanit oder Titaneisen entdeckt; andererseits fand Klaproth 1795 im Rutil ein neues Element, das er Titan nannte; 1797 wies er die Identität desselben mit dem „Menachine“ nach. Aus Titandioxyd, TiO_2 , bestehen drei ganz verschiedene krystallisirende Mineralien: der Rutil, meist dunkelrothe quadratische Säulen, zu Zwillings- und Drillingskrystallen an einander gelagert; der Brookit, verschiedenartig gefärbte rhombische Tafeln; der Anatas, schwarzblaue oder gelbbraune quadratische Octaeder. Der rhombische Perowskit ist titansaure Kalk TiO_3Ca , und das mit Eisenglanz Fe_2O_3 , isomorphe Titaneisen $(Fe, Ti)_2O_3$ ein Sesquioxyd, in welchem sich Eisen und Titan vertreten können. Das Titaneisen trifft man in oft sehr grossen rhomboëdrischen Krystallen (Norwegen, Amerika), in den aus Drusen und rosettenförmigen Gruppen bestehenden „Eisenrosen“ (St. Gotthard), sowie als mikroskopischen Gemengtheil in sehr vielen Gesteinen. Mit dem Zirconium findet sich das Titan in verschiedenen Silicaten und in deren Zersetzungsproducten, also auch im Boden; trotz dieser Verbreitung gehört es aber doch zu den seltenen Elementen.

Freies Titan erhält man vielleicht durch Glühen von Natrium mit Kaliumtitanfluorid, TiF_6K_2 , im Wasserstoffstrom als graues, dem durch Wasserstoff reducirten Eisen ähnliches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Licht zu Dioxyd verbrennt, sich mit den Halogenen erst beim Erwärmen verbindet, siedendes Wasser langsam zersetzt und von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird. Da sich das Titan in der Hitze mit Stickstoff verbindet, sind jedoch die Schwierigkeiten bei seiner Isolirung noch nicht völlig überwunden worden.

Man kennt 3 Oxydations- und Chlorationsstufen des Titans.

1. Titanmonoxyd, Ti_2O_2 , entsteht in schwarzen prismatischen Krystallen, wenn man das Dioxyd im elektrischen Ofen schmilzt. Titandichlorid, Ti_2Cl_4 , schwarze, bei Rothglut flüchtige, sehr hygroskopische und leicht entzündliche Masse. Aus dem Sesquichlorid bei 440° mit Wasserstoff, indem Spaltung in das flüchtige Tetrachlorid und kaum flüchtige Dichlorid eintritt: $2 Ti_2Cl_6 = 2 TiCl_4 + Ti_2Cl_4$. Durch Ammoniak wird aus der Lösung des Dichlorids Titanmonoxydhydrat, $Ti_2O_4H_4$, als höchst oxydirbares schwarzes Pulver ausgefällt.

2. Titandioxyd (Titansäureanhydrid), TiO_2 , wird am leichtesten beim Glühen der Oxyhydrate als amorphes, weisses ungeschmelzbares Pulver erhalten. Aus dem nach verschie-

denen Methoden darstellbaren Dioxyd bekommt man ganz nach Belieben, je nach der angewandten Temperatur, die eine oder die andere der drei in der Natur auftretenden Formen. Beispielsweise erhält man durch schwaches Glühen des Titanetetrachlorids oder Tetrafluorids mit Wasserdampf künstlichen Anatas, bei verstärkter Hitze (bis zu 1040°) Brookitkrystalle und beim heftigsten Glühen Rutil. In Säuren ist das Dioxyd nicht löslich, ausgenommen die wässrige Flusssäure. Die natürlichen Titandioxyde schliesst man durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat auf, löst in kaltem Wasser und kocht diese Lösung, wobei sich Titanoxydhydrat, als sehr schwache Base, ausscheidet. Man entfernt etwa beigemengtes Zinndioxyd durch ammoniakalisches Schwefelammonium und hierauf die in Eisensulfid und Mangansulfid übergeführten Metalle mit Salzsäure. — Titanetetrachlorid, $TiCl_4$, beim Glühen von Titandioxyd mit Kohle, im Chlorstrom, ist eine farblose Flüssigkeit vom specif. Gew. 1.76 und 0° und dem Siedep. 136.5°. An der Luft raucht es und löst sich in Wasser wie das Zinntetrachlorid unter starker Erwärmung; mit Ammoniak verbindet es sich zu Titanchloridammoniak, $TiCl_4 \cdot (NH_3)_4$. — Titanetetrabromid, $TiBr_4$, Schmp. 39°; Sdp. 230°. — Titanetetrajodid, TiJ_4 , rothe Octaeder oder Schuppen. Schmp. 150°. — Titanetrafluorid, TiF_4 , sehr zersetzliche Oeltropfen; die Lösung des Titandioxyds in Flusssäure enthält TiF_6H_2 , Titanfluorwasserstoff, dem SiF_6H_2 entsprechend und mit diesem isomorphe Salze gebend. — Titandioxyd- oder Titansäurehydrat, $TiO_2 \cdot H_2O$, fällt mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung des Tetrachlorids als weisses Pulver, das man an der Luft trocknet. Im Exsiccator erhält man $TiO_2 \cdot H_2O$. Beim Erhitzen gehen diese Hydrate unter plötzlichem Erglühen in Dioxyd über (s. o.). Von den Hydraten leiten sich die titansauren Salze oder Titanate ab; Kaliumtitanat, TiO_3K_2 , gelbe krystallinische Masse entsteht beim Schmelzen des Dioxyds mit CO_2K_2 , wird durch kaltes Wasser in ein saures Salz (Dikaliumorthotrititanat) und freies Alkali zerlegt. Calciumtitanat, TiO_3Ca , bildet den Perowskit (s. o.); andere Salze entsprechen den „Polytitansäuren“ in ähnlicher Weise, wie die Silicate den Polykieselsäuren. Mit starken Säuren bilden die Titanoxydhydrate andererseits, als schwache Basen, Salze, die meistens durch Wasser zerlegt werden; man kennt z. B. ein normales Titandisulfat, $Ti(SO_4)_2 + 3 H_2O$; ein basisches Titansulfat, $TiO(SO_4)$; u. s. w.

3. Titansesquioxid, Ti_2O_3 , erhält man durch Glühen des Dioxyds im Wasserstoffstrom; seine gewöhnlich kupferrothen Krystalle sind isomorph mit Eisenglanz Fe_2O_3 . Titansesquichlorid, Ti_2Cl_6 , aus Tetrachlorid mit Wasserstoff in glänzend violetten Blättchen; aus der wässrigen Lösung scheiden Alkalien das sich sofort oxydierende braune Sesquioxidhydrat ab. Dieser Verbindungsreihe entspricht auch ein Titansesquisulfat $Ti_2(SO_4)_3 + 8 H_2O$. Das Titaneisen ist aus dem Sesquioxid des Titans und demjenigen des Eisens zusammengesetzt.

Die den drei Oxydationsstufen entsprechenden Sulfide Ti_2S_3 , TiS_2 (goldgelbe luftbeständige Blättchen) und Ti_2S_2 sind auf trockenem Wege darstellbar.

Mit Stickstoff verbindet sich das metallische Titan bei erhöhter Temperatur (800°) direct zu Stickstofftitan, Ti_2N_2 . Wenn man Titandioxyd in trockenem Ammoniakgas glüht, entsteht ein blaues metallglänzendes Pulver (TiN_2); durch Erhitzen von Titanchloridammoniak erhält man rothe metallglänzende Blätter, Ti_3N_4 , die früher für metallisches Titan gehalten wurden; u. s. w. Bei der Verarbeitung titanhaltiger Eisenerze bildet sich im Hohofen das Stickstoffcyanitan, Ti_3CN_4 , in stark glänzenden, rothgelben Würfeln. Das im elektrischen Ofen neuerdings dargestellte Titancarbid, TiC , ist wie das analoge Siliciumcarbid (S. 105 u. 269) eine schön krystallinische, selbst gegen heisses Wasser beständige Substanz.

Die drei höheren Glieder der Titangruppe: Zirconium, Cerium und Thorium haben durch ihre Verwendung für das Gasglühlicht (s. u.) wesentlich an Interesse gewonnen und konnten namentlich die Oxyde der beiden letzteren bei steigendem Bedarf auch entsprechend leicht zugänglich gemacht werden.

56. Zirconium.

Zr = 90.6.

Die seltene Zirconerde wurde 1789 durch Klaproth in einem ihrer hauptsächlichsten Vorkommnisse, dem Zircon, SiO_4Zr , entdeckt; die chemische Identität des Hyacinths mit dem Zircon wies der Genannte 1795 nach. An einzelnen Orten, namentlich in Nord-Carolina, findet man den Zircon in grösseren Ablagerungen. Das Metall wird durch Reduction von ZrFl_6K_2 mit Na, Zn oder Mg isolirt, und bildet entweder ein schwarzes, amorphes, sich an der Luft entzündendes Pulver, oder, nach dem Umkrystallisiren aus weissglühendem Aluminium, glasglänzende antimonähnliche Blättchen vom spec. Gew. 4.15, die vom Sauerstoff selbst bei Rothglut noch nicht angegriffen werden, im Knallgasgebläse jedoch verbrennen. Von den meisten Säuren wird es schwierig angegriffen; leicht gelöst wird es nur von Flusssäure.

Zircondioxyd, Zirconerde, ZrO_2 . Verhält sich je nach Umständen als Säureanhydrid oder als schwache Base. Der Zircon wird aufgeschlossen, und die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak gefällt, worauf man Zirconoxydhydrat, ZrO_2H_2 , als voluminösen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag erhält. Beim Erhitzen geht derselbe unter Erglühen in das wasserfreie Zircondioxyd, ZrO_2 , über, ein weisses, sehr hartes und nicht schmelzbares Pulver, das ähnlich wie Calciumoxyd im Knallgasgebläse ein blendendes weisses Licht liefert: Zirconlampe (Fig. 139). Zirconerde ist wie Zircondioxyd dimorph und wird krystallisirt entweder in quadratischen Prismen (spec. Gew. 5.7) isomorph mit Zinnstein und Rutil, oder hexagonalen Tafeln (spec. Gew. 4.9) erhalten. Das auf trockenem Wege ($\text{ZrO}_2 + \text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{ZrO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_2$) gewonnene krystallinische Natriumzirconat, ZrO_3Na_2 , wird durch Wasser nicht gelöst, sondern unter theilweiser Entziehung des Alkalis zerlegt. — Zirconiumchlorid, ZrCl_4 , weisse sublimirbare Substanz; Zirconiumfluorid, ZrFl_4 , gibt mit anderen Fluoriden gut charakterisirte Doppelsalze. — Zirconiumsulfat, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, weisses, in Wasser lösliches Salz. — Zirconiumsilicat, ZrSiO_4 , findet sich in der Natur, als (wenn rein, farblos) Zircon oder (durch Eisenoxyd roth gefärbt) als Hyacinth, in schönen, quadratischen Krystallen. Zirconiumcarbid, ZrC , ist den Carbiden SiC und TiC völlig ähnlich.

Fig. 139.



Gasglühlicht.

Für das neuerdings vielfach verwandte Gasglühlicht (Auerbrenner; vgl. S. 107) hat man zuerst hauptsächlich die Zirconerde benutzt. Später, nach Auffindung grösserer Monazitlager, konnte man auch die anderen „seltenen Erden“ zu dem gleichen Zwecke verwenden. Der monocline Monazit ist ein leicht aufschliessbares Cer-Thoriumphosphat, in welchem ein wesentlicher Theil der Cererde durch Didymerde und Lanthanerde ersetzt wird. Schon seit Jahrzehnten kennt man sporadische wenig bedeutende Fundorte dieses Minerals. Als dasselbe von praktischem Interesse wurde, gelang es, auch grössere Mengen davon im Gneiss- und Granitschutt der Küsten Brasiliens, ganz besonders aber im Sand der Flüsse von Nord- und Südcarolina aufzufinden. Die nach Europa gelieferten Monazitsande bestehen zu etwa 70 Proc. aus Monazit. Der Monazit hat z. B. die folgende procentische Zusammensetzung: 28.3 Cererde, 15.8 Di-

dymerde, 13·3 Lanthanerde, 5·6 Thonerde — 26·0 Phosphorsäure, 3 Titansäure, sowie wenig Eisenoxyd, Kieselsäure und andere Oxyde. Besonders werthvoll für das Gasglühlicht ist die Thorerde, die ein bläulichweisses Licht ausstrahlt. Die brauchbarsten Glühstrümpfe bestehen aus einer Mischung von 99 pCt. Thorerde und 1 pCt. Cererde; zu ihrer Herstellung imprägnirt man gestrickte Baumwollschläuche mit einer 28—30 procentigen Lösung der in vorstehendem Verhältniss gemischten Nitate, trocknet an der Luft und verascht sodann das salzartige Gewebe. Die anfänglich weiche und biegsame Asche wird durch stärkeres Erhitzen zusammengesintert und gehärtet, behält hierbei jedoch die Form dünner Membranen, die leicht in Weissglut versetzt werden. Bei der letzten Operation gibt man den „Strümpfen“ die übliche, oben geschlossene Gestalt und befestigt sie sodann mit Hilfe eines Asbestfadens an den in der Mitte des Gasbrenners befindlichen Magnesia- oder Thonstift. Für Gasglühlicht wird ausserdem noch der (bereits früher für die Zirconlampe, s. o. gebrauchte) Zircon — mit blendend weisser Lichtabgabe beim Erhitzen — aus Nord-Carolina verarbeitet.

Zur Gewinnung der seltenen Erden aus Monazit entzieht man dem Gemenge der Erden zunächst Thorerde und Cer (das als unlösliches basisches Sulfat abgetrennt wird) und führt das zurückbleibende Gemisch von Lanthan und Didym in Ammoniumdoppelsalze über: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, sowie $\text{Di}(\text{NO}_3)_3 + 2(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Diese werden durch oft wiederholte fractionirte Krystallisation getrennt, wobei nach Auer von Welsbach auch das Didym in zwei neue Bestandtheile, Neodym und Praseodym (s. o.) zerfällt.

Es liefert nach Mac Kean ein Auerbrenner, je nach Zusammensetzung des Strumpfs, die folgenden Lichtungen (HL Hefnerlicht = 0·86 Normalkerzen):

Thorerde, bläulichweisses Licht von	31·56 HL =	27·14 Norm. Kerzen.
Lanthanerde, reinweisses Licht von	28·23 HL =	24·28 „ „
Yttererde, gelblichweisses Licht von	22·96 HL =	19·75 „ „
Zirconerde, weisses Licht von	15·36 HL =	13·21 „ „
Cererde, röthliches Licht von	5·02 HL =	4·32 „ „

Nach Haitinger (1891) leuchtet auch ein inniges moleculares Gemisch von Thonerde und Chromoxyd, bei anhaltendem Glühen mit intensivem Licht; nach starkem Erhitzen bildet dasselbe einen rosarothern Körper, dem ein hohes Lichtemissionsvermögen zukommt. Versuche zur Herstellung von Leuchtkörpern wurden noch in mannigfacher Weise ausgeführt. Wenn z. B. die Oxyde des Rutheniums, Rhodiums, Vanadiums im Zustande äusserst feiner Zertheilung mit grösseren Mengen unschmelzbarer Oxyde (Kalk, Zirconerde) gemischt sind und diese Mischung durch eine nicht leuchtende Flamme erhitzt wird, so scheint gleichzeitig Oxydation und Reduction einzutreten und ein intensives Licht wird ausgesandt.

57. Cerium.

Ce = 140·3.

Dieses Element findet sich in zahlreichen schwedischen Mineralien und wurde in einem solchen 1803 gleichzeitig von Klaproth sowie von Berzelius und Hisinger entdeckt; die Benennung „Cerium“ für den neuen Grundstoff und „Cerit“ für dessen Darstellungsmaterial wurde im Hinblick auf den kurz vorher beobachteten Planeten Ceres gewählt. Aus der rohen sog. Cererde konnte Mosander freilich 1842 noch andere Oxyde, diejenigen des Lanthans und Didyms (= des späteren Neodyms + Praseodyms) abtrennen. Durch anhaltendes Kochen der salpetersauren Lösung der gemischten Ceritoxye mit höchst ver-

dünnter Schwefelsäure fällt das Cer grösstentheils als basisches Sulfat aus, und lässt sich so von Lanthan und den Didymen trennen.

Die Cersalze werden jetzt aus dem Monazit (s. d.), der für das Gasglühlicht verarbeitet wird, in sehr grossen Quantitäten abgeschieden.

Das mit Hilfe der Elektrolyse aus dem Chlorid gewonnene metallische Cerium ist eisengrau und höchst dehnbar; spec. Gew. 6.73. Dem Cerium wurde von Mendelejeff die ihm im periodischen System zukommende Stelle angewiesen, wonach sein Atomgewicht 140 ist und das Element als vierwerthig auftritt.

An der Luft verbrennt das schon durch oberflächliche mechanische Einwirkungen entzündliche Metall mit hellstem Glanze zu Cerdioxyd, CeO_2 , citronengelbes unlösliches Pulver, das man auch durch Einleiten eines Chlorstroms in das Gemisch der Oxyde erhält. Denselben entsprechen die gelbbraunen Ceriverbindungen, u. a. das Cerisulfat, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, schwefelgelb krystallisirend, dem durch viel Wasser die Säure theilweise unter Bildung von basischen Sulfaten entzogen wird. Durch Flusssäure erhält man aus dem Dioxyd das Certetrafluorid, $\text{CeF}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Ausserdem kennt man noch das Cersesquioxyd, Ce_2O_3 , am leichtesten zugänglich durch Glühen des Carbonats oder Oxalats im Wasserstoffstrom, und die diesem entsprechenden, kaum gefärbten Ceroverbindungen, u. a. das Cerosulfat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, weisses Salz mit wechselndem Krystallwassergehalt; Cerchlorid, Ce_2Cl_6 , aus dem Metall und Chlor, oder aus Oxyd, Kohle und Chlor entstehend; eine farblose, krystallinische hygroscopische und leicht schmelzbare Masse.

Das neuerdings im elektrischen Ofen aus CeO_2 und Kohle gewonnene Cercarbid, CeC_2 , gibt mit Wasser Acetylen (75 Proc.), Methan (21 Proc.) und Aethylen, sowie eine kleine Menge von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen.

58. Thorium.

Th = 232.5.

Die Thorerde, ThO_2 , welche mit der Zirconerde die grösste Aehnlichkeit hat, tritt nur sehr selten in Silicaten auf; zuerst wurde das Thorium 1828 von Berzelius im seltenen norwegischen „Thorit“, $\text{SiO}_4\text{Th} + 2 \text{H}_2\text{O}$, beobachtet, welcher etwa 60 Proc. Thorerde enthält. Neuerdings wird die Thorerde in bedeutenden Mengen aus Monazit (s. d.) fabrikmässig für die sog. Glühstrümpfe der Auerbrenner dargestellt. Brasilianischer und carolinischer Monazitsand tritt in grossen Mengen auf und enthält 3–4% Thoroxyd. Wenn man ein Gemenge der seltenen Erden des Monazits mit Lampenruss im Chlorstrom erhitzt, so verflüchtigt sich Thoriumtetrachlorid, während die schwer flüchtigen Chloride der Cergruppe zurückbleiben. Man isolirt das Metall durch Erhitzen des Kaliumdoppelchlorids mit Natrium oder Kalium in einem verschraubbaren schmiedeeisernen Cylinder, und bekommt so ein graues, glimmerndes Krystallpulver vom spec. Gew. 11. Der jedenfalls sehr hohe Schmelzpunkt des Thoriums wurde noch nicht beobachtet. An der Luft verändert sich das Metall beim Erhitzen auf 100–120° nicht, bei höherer Temperatur verbrennt es jedoch mit glänzender Feuererscheinung zu Thorodioxyd, ThO_2 , welches das spec. Gew. 10.2 hat und beim Zusammenschmelzen mit Borax in der Krystallform des Zinnsteins SnO_2 und Rutilis TiO_2 erhalten wird. Das Thorodioxyd, sowie das Oxydhydrat ThO_2H_4 bilden keine Salze mit Alkalien, wohl aber mit starken Säuren. Thoriumchlorid, ThCl_4 , zerfliesslich, sublimirt mit rechteckigen Tafeln und hat bei 1060° die normale Dampfdichte; mit den Alkalichloriden gibt es leicht lösliche Doppelsalze. Thoriumnitrat, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus Wasser in quadratischen Pyramiden. Thoriumsulfat, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, direct aus Thorit mit Schwefelsäure, scheidet sich aus wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen mit wechselndem Krystallwassergehalt ab. Thoriumoxalat, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, ist unlöslich in

Wasser, kaum löslich in Oxalsäure und verdünnten Mineralsäuren; zur Darstellung reiner Thorerde ist es sehr geeignet.

Nächst dem Uran hat das Thorium unter den bisher bekannten Elementen das höchste Atomgewicht. Zwar ist die Maximalwerthigkeit des Urans, entsprechend dessen Stellung in der sechsten Gruppe, eine höhere, als diejenige des vierwerthigen Thoriums; dagegen ist für beide Elemente die Aehnlichkeit analog zusammengesetzter Verbindungen eine grosse, und tritt beispielsweise im Isomorphismus von Thordioxyd und Urandioxyd, von Thoriumsulfat und Uransulfat zu Tage.

Zirconium, Cerium und Thorium vereinigen sich nach Cl. Winkler im Augenblick ihres Freiwerdens, beim Erhitzen ihrer Oxyde mit Mg in einer Wasserstoffatmosphäre, sehr energisch mit Wasserstoff.

Zirconiumwasserstoff, Zr_4H_8 , entsteht als schwarze, mit Magnesia mechanisch verunreinigte Masse, aus Dioxyd mit Mg in Wasserstoff.

Cerwasserstoff, Ce_4H_8 , braunrothe mit Flamme brennende Masse, gemengt mit MgO, aus CeO_2 und Mg in Wasserstoffgas.

Thorwasserstoff, Th_4H_8 , grauschwarze Masse, Magnesia enthaltend. Verbrennt unter Flammenbildung und äusserst lebhaftem Erglühen.

Thoriumcarbid, ThC_2 , gleicht ganz dem Cercarbid.

Gruppe IIIa. Seltene Erdmetalle.

Die vier dreiverthigen Erdmetalle Scandium, Yttrium, Lanthan und Ytterbium, sowie deren Sesquioxyde M_2O_3 , stehen im ganzen Verhalten ihrem Vorderglied im System, dem Aluminium, resp. der Thonerde, Al_2O_3 , sehr nahe. In der Natur erscheinen diese Elemente äusserst selten, und finden sich fast ausschliesslich in einigen spärlich auftretenden, und dazu noch recht complicirt zusammengesetzten nordischen Mineralien: als Silicate im Cerit, Orthit, Gadolinit. Ihre Trennung, Isolirung und auch die Darstellung reiner Verbindungen gehören zu den schwierigeren, zum Theil noch nicht oder nur wenig vollkommen gelösten chemischen Aufgaben. Daher ist auch das an sie sich knüpfende Interesse ein wesentlich theoretisches, da sie im Uebrigen die ihnen zugewiesene Stelle im periodischen System ebenso gut ausfüllen, wie die wichtigeren Glieder anderer Gruppen. Nebenher haben indessen neuerdings Yttrium und Lanthan eine praktische Bedeutung erlangt durch die Verwendbarkeit ihrer Oxyde zu Beleuchtungszwecken (S. 442).

	Atomgewicht	Specif. Gew. des Oxyds
Scandium . . .	44	3.86
Yttrium . . .	88.9	5.05
Lanthan . . .	138.3	6.48
Ytterbium . . .	173	9.175

Die Namen Yttrium (S. 445.) und Ytterbium (S. 446), ferner Terbium und Erbium (S. 438) sind abgeleitet von Ytterby, dem Fundort des Gadolinit, in dem diese Elemente zuerst aufgefunden wurden.

Das Terbium ist im nordcarolinischen Samarskit in etwas reichlicherer Menge enthalten. Sein Oxyd bildet ein orangerothes Pulver, das sich in Salzsäure unter Chlor-

entwicklung löst; anscheinend ist es identisch mit den Oxyden des sog. „Philippium“ und „Mosandrium“. Vorläufig ist es schwierig, dem Terbium eine Stelle im System einzuräumen.

Das letztere gilt auch von Decipium, das von Delafontaine ebenfalls im Samarskit entdeckt wurde und farblose Verbindungen gibt.

59. Scandium.

Sc = 44.

Das sehr seltene Scandium, welches 1879 von Nilson und von Cleve entdeckt wurde, beansprucht ein besonderes Interesse, weil es eines der Elemente ist, deren Existenz von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems mit allen ihren Eigenschaften vorausgesagt wurde. Es findet sich besonders im Euxenit und Gadolinit, wurde jedoch noch nicht in metallischem Zustande isolirt. Das Scandiumoxyd, Scandinerde, Sc_2O_3 , ist ein weisses, lockeres, unsmelzbares Pulver vom spec. Gew. 3.86 und in concentrirter Salz- oder Salpetersäure beim Kochen löslich; das Funkenspectrum des Chlorids ist sehr schön und zeigt eine grosse Zahl von hellen Linien. Aus den Lösungen wird Scandiumhydrat gefällt, im Ueberschuss kaustischer Alkalien unlöslich, Scandiumnitrat krystallisirt in kleinen Säulen. Scandiumsulfat, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, kleine, kugelförmige Aggregate von Prismen, bildet ein Kaliumscandiumsulfat $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, welches sich in Wasser nur schwierig, in überschüssiger Kaliumsulfatlösung gar nicht auflöst.

60. Yttrium.

Y = 88.9.

Dieses seltene Erdmetall ist im Gadolinit von Ytterby als Silicat (mit etwa 35 Proc. Y_2O_3) neben mehreren anderen Erden enthalten. Von anderen Oxyden lässt es sich durch die Löslichkeit seines Kaliumdoppelsulfats leicht trennen. Es wurde namentlich von Cleve untersucht, der auch sein Atomgewicht feststellte. Das Metall, ein graues, politurfähiges Pulver, verbrennt mit glänzendem Licht zu glutbeständigem weissen Yttriumoxyd, Y_2O_3 , spec. Gew. 5.05; von Säuren wird dasselbe unter Bildung gut krystallisirender Salze gelöst. Das gallertartige Oxydhydrat absorbirt CO_2 . Yttriumsulfat, $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$, durchsichtige monocline Krystalle. Yttriumchlorid, $\text{YCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, lässt sich in langen Prismen krystallisirt erhalten.

Da das Yttriumoxyd (Yttererde) schon bei verhältnissmässig niedrigen Hitzegraden ein sehr intensives gelblichweisses Licht ausstrahlt (S. 442), ist das Yttrium ebenfalls von Bedeutung für das Gasglühlicht geworden.

Yttriumcarbid, YC_2 , zerfällt mit Wasser in ähnlicher Weise wie Cercarbid (S. 443) und Thoriumcarbid.

61. Lanthan.

La = 138.3.

Von Mosander wurde 1839 in der rohen Certerde neben dem Cer das bis dahin übersehene Lanthan (vom *λανθάνειν* verborgen sein) aufgefunden. Die Lanthanerde wird neuerdings für das Gasglühlicht fabrikmässig aus dem Monazit (s. d.), nach Abscheidung

von Cer und Thorium, durch fractionirte Krystallisation der Doppelnitrate isolirt. Lanthan ist ein weisses hämmerbares Metall vom spec. Gew. 6.16, das mit hellem Glanze zu Lanthanoxyd, La_2O_3 , weisses Pulver vom spec. Gew. 6.48, verbrennt. Dieses Oxyd vereinigt sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu einem alkalisch reagirenden und CO_2 absorbirenden Hydrat LaO_3H_2 .

Lanthancarbonat, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, kleine sechsseitige Schuppen.

Lanthannitrat, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, grosse wasserhelle trikline Säulen. Doppelnitrat $\text{La}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, farblose, monocline Krystalle, mit den Didymosalzen isomorph. Lanthansulfat, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, hexagonale Nadeln. Doppelsalz $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$, krystallinischer Niederschlag, löslich im Wasser, unlöslich in Kaliumsulfatlösung.

Lanthan-carbid, LaC_2 , zeigt gegen Wasser dasselbe interessante Verhalten, wie die Carbide des Ceriums, Thoriums und Yttriums.

62. Ytterbium.

Yb = 173.

Das Ytterbium findet sich im Gadolinit und namentlich im Euxenit neben Scandium; erhitzt man nach Beseitigung der anderen Substanzen die vermischten Nitrate von Scandium und Ytterbium, so nimmt das Scandium zuerst unlösliche Form an. Das Scandium gibt ausserdem ein unlösliches Kaliumdoppelsulfat, das Ytterbium dagegen ein lösliches. Das Atomgewicht dieses seltenen Erdmetalls wurde von Nilson zu 173 bestimmt. Ytterbiumoxyd, Yb_2O_3 , bildet ein weisses, gluthbeständiges Pulver vom spec. Gew. 9.175. Dasselbe liefert süss schmeckende, krystallisirbare Salze wie z. B. $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$, aus deren Lösungen durch Ammoniak gelatinöses Oxydhydrat ausgefällt wird, welches wie die anderen Erden der Gruppe Kohlendioxyd anzieht.

Auch die seltenen Erdmetalle, soweit sie in dieser Richtung geprüft werden konnten, bilden Wasserstoffverbindungen, die sich durch Beständigkeit in sehr hohen Temperaturen auszeichnen.

Lanthanwasserstoff, La_4H_6 , aus Lanthandioxyd und Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre, bildet (mit Magnesia vermengt) ein dunkelgraues Pulver, das sich an der Luft unter Bildung einer Wasserstoffflamme entzünden lässt.

Yttriumwasserstoff, Y_4H_6 . Eine Mischung von Yttriumoxyd und Magnesium absorbirt bei Glühhitze Wasserstoff; das bräunlich graue Product enthält 13 Proc. Yttriumwasserstoff und verbrennt an der Luft mit deutlicher Flammenbildung.

Gruppe IIa. Alkalische Erdmetalle.

Während die an Beryllium und Magnesium durch das System angeschlossene Untergruppe des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers Elemente von kleinem Atomvolum und daher verhältnissmässig geringer chemischer Energie aufweist, in denen jedoch der metallische Charakter in physikalischer Hinsicht sehr deutlich hervortritt — kennt man noch eine zweite Untergruppe (Calcium-Strontium-Baryum), welche besonders durch ihr chemisches Verhalten sich vollständig an Beryllium und Magnesium anreicht.

	Atomgewichte	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum
Beryllium . .	9.05	1.64	über 900°	5.5
Magnesium . .	24.36	1.75	über 700°	13.9
Calcium . . .	40.00	1.578	bei Rothglut	25.3
Strontium . . .	87.62	2.5	bei schwacher Rothglut	35.0
Baryum . . .	137.43	3.75	sehr hoch	36.7

Die Erdalkalimetalle — so benannt von ihrer Mittelstellung zwischen den Alkali- und den eigentlichen Erdmetallen — finden sich in der Natur stets in Form von Salzen. Calcium, Strontium und Baryum haben grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und ihre Oxyde, die alkalischen Erden, vereinigen sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu starken Basen, die mit allen Säuren vollkommen neutrale Salze bilden. In dieser Beziehung zeigen sie mit zunehmendem Atomgewicht eine ähnliche Steigerung wie die Alkalimetalle, so dass das Barythydrat, BaO_2H_2 , die stärkste Base der Gruppe ist, die sich leicht in Wasser löst und auch beim Glühen die Elemente des Wassers energisch zurückhält. Andererseits wird das schwächer basische Kalkhydrat, CaO_2H_2 , nur schwer von Wasser aufgenommen und geht beim Erhitzen leicht in Aetzkalk, CaO , über. Von den Alkalimetallen unterscheiden sich Calcium, Strontium und Baryum durch die mehr oder weniger vollständige Unlöslichkeit ihrer Carbonate, Phosphate und Sulfate. Gerade diese nicht löslichen Salze bilden für alle drei genannten Metalle auch die (neben Silicaten) wichtigsten natürlichen Vorkommnisse, und haben ferner Bedeutung für die qualitative und quantitative Analyse der Erdalkalimetalle. In Wasser leicht löslich sind deren Halogenverbindungen (ausgenommen die Fluoride), sowie die Nitrate und Acetate. Diese Salze haben eine vielfache Verwendung.

Die beiden ersten Glieder der ganzen Verticalgruppe des periodischen Systems, Beryllium und Magnesium (S. 308 ff.), nehmen gegenüber den drei letzten, unter einander vollkommen übereinstimmenden eigentlichen Erdalkalimetallen (Calcium-Strontium-Baryum) eine ähnliche Sonderstellung ein, wie das Lithium und Natrium gegenüber (Kalium-Rubidium-Caesium). Während Calcium, Strontium und Baryum das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegen, ist das für Beryllium und Magnesium selbst bei der Siedetemperatur des Wassers kaum mehr der Fall. Die Oxyde und Oxydhydrate des Berylliums und Magnesiums sind in Wasser nahezu unlöslich; die letzteren geben ihren Wassergehalt äusserst leicht ab; besonders das Magnesium steht in seiner Luftbeständigkeit und in seinem Gesamtverhalten der Untergruppe (Zink-Cadmium-Quecksilber) nahe, mit der es auch weiter oben bereits (S. 309) eingehender behandelt worden ist. Das Anfangsglied Beryllium hat ferner wie schon früher erwähnt wurde (S. 308), grosse Aehnlichkeit mit den Erdmetallen und nähert sich diesen in derselben Weise, wie das Lithium den Erdalkalimetallen.

63. Calcium.

Ca = 40.0.

Schon in sehr alten Zeiten hat man den Kalk und das Brennen der Kalksteine gekannt, wie dies aus der frühzeitigen Anwendung des Mörtels zum Bauen hervorgeht; als Merkmal des Kalks betrachtete man seine Eigenschaft, nach dem Brennen sich mit Wasser zu erhitzen und ätzend zu werden. Im 17. Jahrhundert kannte man bereits die Fällung, welche eine Auflösung von Kalkerde in verdünnten Säuren mit Schwefelsäure gibt. Erst um die Mitte des 18. Jahrhunderts unterschied man mit Sicherheit den Kalk von anderen, mit wesentlich abweichendem Verhalten ausgestatteten Erdarten, so dass Bergman bereits 1782 die Schwererde (Baryt), Bittererde, Kalkerde, Thonerde und Kieselerde als einfache, nicht weiter zerlegbare Erdarten aufführen konnte. Die richtigen Ansichten über die Zusammensetzung des kohlen-sauren Kalks und der Grund, aus welchem er beim Brennen kaustisch wird, wurden 1755 von Black dargelegt; dass der kohlen-saure Kalk in kohlen-säurehaltigem Wasser löslich ist und deshalb in den natürlichen Gewässern vorkommt, entdeckte Cavendish 1767.

In Bezug auf Verbreitung in der Natur steht das Calcium mit in vorderster Reihe (S. 265). Am massenhaftesten tritt der kohlen-saure Kalk CO_2Ca auf, in schönen, überaus formenreichen Krystallen als hexagonal-rhomboëdrischer Kalkspath oder als rhombischer Arragonit; ferner in Varietäten des Kalkspaths als Marmor oder Kalkstein in mächtigen Gebirgszügen und Schichten, als versteinungsreicher Muschelkalk und in den Formen des faserigen Kalksinters (Sprudelstein, Tropfstein, Stalactiten). Die Kreide besteht aus mikroskopischen Kalkscheibchen und Foraminiferenschalen. Mit Magnesiumcarbonat zusammen bildet der Kalkstein den gleichfalls in mächtigen Lagern auftretenden Dolomit. Die Mergelgesteine bilden der Hauptsache nach ein Gemenge von Kalkstein mit Thon; von Kalkmergel spricht man bei vorwiegendem Kalkgehalt (bis 75 Proc. Kalkstein auf 25 Proc. Thon), von Thonmergel bei vorwiegendem Thongehalt (bis zu 80 Proc. Thon); als bitaminösen Mergelschiefer bezeichnet man einen durch beigemengtes Bitumen dunkelgrau bis schwarz gefärbten Mergel, mit geradelaufender oder wellenförmiger Schieferung. Das Calcium des Calciumcarbonats ist oft in isomorpher Mischung theilweise durch andere Metalle ersetzt, wie z. B. im Braunspath, $\text{CO}_2(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})$. Beträchtliche Mengen von Calcium finden sich auch als Sulfat, im monoclinen Gyps $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Phosphorit, normales Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, findet sich in der Natur in grossen Mengen, namentlich auf der Halbinsel Florida; als Phosphat mit Chlorid zu einem Doppelsalz vereinigt im Apatit, $3[(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3] + \text{CaCl}_2$. Der Fluorit oder Flussspath, CaFl_2 , tritt namentlich oft als Begleiter von Erzlagerstätten auf. Als reiner kiesel-saurer Kalk SiO_2Ca erscheint der Wollastonit, oder Tafelspath; weit wichtiger ist aber das Vorkommen des Calciumsilicats als Bestandtheil einer grossen Anzahl der wichtigsten Doppelsilicate.

In den Gewässern erscheint neben dem Calciumcarbonat noch das Sulfat; Calciumsalze sind für den Aufbau des Pflanzen- und Thierorganismus unentbehrlich; so bestehen Knochen und Zähne grösstentheils aus Calciumphosphat neben Carbonat und Fluorid. In den Korallen, den Muschel- und Eierschalen überwiegt das Carbonat.

Ein künstliches Doppelsilicat des Calciums, ohne welches die Chemie vielleicht nie zu dem geworden wäre, was sie jetzt ist, bietet sich im Glase dar, welches in der Regel aus Calcium-Natrium- oder Calcium-Kalium-Silicat besteht (s. u.).

Das Metall des Kalks, das Calcium, wurde zum ersten Male 1808 von Davy durch Elektrolyse isolirt; man erhält es, indem man durch geschmolzenes Chlorcalcium, dem man zur Erleichterung des Schmelzens Chlorstrontium zugegeben hat, den galvanischen Strom hindurchgehen lässt; als positiven Pol verwendet man Kohle, als negativen einen Eisen-draht, an welchen sich das ausgeschiedene Metall anhängt. Dies Verfahren ist indessen auch heute noch nicht leicht ausführbar, da der Process hohe Stromdichte und (wegen der Schwerschmelzbarkeit des Metalls) hohe Temperatur an der Kathode fordert, dagegen zur Schonung der Schmelzgefässe die Schmelze selbst nicht zu hoch erhitzt werden darf. — Calcium wird auch in Freiheit gesetzt, wenn man 7 Theile Calciumjodid mit 1 Theil Natrium in einem eisernen Tiegel mit festgeschraubtem Deckel zur Rothglut erhitzt. — Im elektrischen Ofen schmilzt der Kalk und wird dann durch Kohle zu Calcium reducirt, das sich aber sofort mit weiterer Kohle zu Calciumcarbid (s. d.) verbindet.

Das Calcium ist ein hellgelbes Metall vom specif. Gew. 1.5778, dehnbar und hämmerbar, härter als Zinn und an trockener Luft sehr beständig. Es schmilzt erst bei Rothglut und verbrennt bei dieser Temperatur mit lebhaftem Glanz zu Oxyd. An feuchter Luft wird es rasch oxydirt und zersetzt das Wasser schon bei niedriger Temperatur. Für sein Spectrum (vgl. d. Spectraltafel), welches ziemlich complicirt ist und in Folge von Veränderung der in die Flamme eingebrachten Salze einen gewissen Mangel an Constanz zeigt, sind besonders charakteristisch die sehr intensive grüne Linie β und die helle Orangelinie α .

Calciumwasserstoff, Ca_2H_2 , wurde bisher nur gemischt mit Kalk und Magnesia erhalten. Ein solches Gemenge entsteht, wenn man CaO und Mg in einer, von einem Kipp'schen Apparate aus sich selbstthätig ergänzenden Wasserstoffatmosphäre erhitzt, wobei 61.5 Proc. des Calciums in die Wasserstoffverbindung übergehen (Winkler 1891). Entwickelt mit Wasser auf's Heftigste Wasserstoff, und entflammt sich beim Erhitzen im Sauerstoffstrom mit schwacher Explosion.

Sauerstoffverbindungen des Calciums.

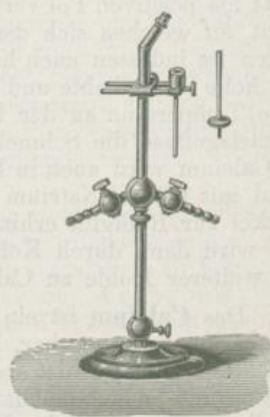
Kalk (Calciumoxyd, Aetzkalk, ungelöschter Kalk), CaO . Die Darstellung von Aetzkalk durch Erhitzen („Brennen“) von kohlen-saurem Kalk (Kalkstein oder Marmor): $\text{CO}_2\text{Ca} = \text{CO}_2 + \text{CaO}$, darf wohl als eine der frühesten chemischen Operationen betrachtet werden, welche der Mensch ausgeübt hat. Damit die Zersetzung vollständig sei, muss das gebildete CO_2 ungehindert entweichen können. Das Kalkbrennen

geschieht in Meilern, Gruben oder Oefen (Fig. 140). Bei continuirlichem Betrieb trägt man entweder den Kalkstein und den Brennstoff in abwechselnden Schichten von oben ein und entfernt den allmählich heruntersinkenden fertigen Aetzkalk unten durch passende Oeffnungen; oder man füllt oben in den Schacht nur Kalkstein auf und verbrennt das Heizmaterial unten in Rostfeuerungen, so dass die heissen Flammengase den mit Kalkstein gefüllten Schacht durchziehen. Am reinsten er-

Fig. 140.



Fig. 141.



hält man den Kalk natürlich beim Glühen reiner Materialien, wie von gefälligem Calciumcarbonat oder Calciumnitrat (aus letzterem in Würfeln). Der Kalk bildet eine weisse, amorphe Masse, ausnahmsweise hat man ihn in Würfeln beobachtet, wie sie bei sehr heftigem Glühen des Nitrats entstehen. Er ist selbst im Knallgasgebläse unschmelzbar und zum Weissglühen erhitzt, strahlt er ein blendend weisses Licht aus (Fig. 141): Drummond'sches Kalklicht. Bei etwas über 2000° (im elektrischen Ofen) verflüchtigt sich der Kalk und bildet an den kälteren Stellen des Tiegels schöne Krystalle. Bei noch höheren Temperaturen (ca. 3000°) schmilzt und siedet er; beim Erstarren ist sein Gefüge krystallinisch.

Benutzt man zum Brennen einen mergelartigen Kalkstein, so enthält der gebrannte Kalk auch kleinere oder grössere Mengen von Thon, Magnesia u. s. w. und löscht sich in Folge dessen weit weniger leicht: derartiger Kalk wird als „magerer“ bezeichnet, im Gegensatz zu „fettem“, welcher mit Wasser leicht zu pulverförmigem Kalkhydrat zerfällt.

Kalkhydrat, Calciumoxydhydrat, (gelöschter Kalk), $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Aetzkalk CaO vereinigt sich mit etwa dem drittel Gewicht Wasser unter grosser Wärmeentwicklung: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$;

die Ausführung dieser chemischen Operation nennt man „Löschen des Kalks“. Das so erhaltene Kalkhydrat bildet, indem der Kalk beim Löschen gewöhnlich zerfällt, ein lockeres weisses Pulver, den „gelöschten Kalk“, vom specif. Gew. 2.08. In Wasser ist derselbe schwer löslich, in der Kälte noch leichter als in der Wärme, indem 100 Theile desselben bei $15^{\circ} = 0.15$ Theile und bei $100^{\circ} = 0.07$ Theile Calciumoxyd zu einer alkalisch reagirenden Lösung, dem Kalkwasser aufnehmen.

Trägt man in ein bestimmtes Wasserquantum mehr Kalkhydrat ein, als sich darin lösen kann, so erhält man einen alkalischen Kalkbrei, bei geringerer Consistenz auch die Kalkmilch genannt. Der Kalk ist eine starke Base und gibt mit Säuren die Calciumsalze. Auf Grund seiner basischen Eigenschaften findet das Kalkhydrat Verwendung für die Darstellung von Chlorkalk, von Alkalien und Ammoniak, in der Industrie der Fette und des Zuckers, in der Gerberei. Das Kalkwasser zieht aus der Luft Kohlendioxyd an und trübt sich dann unter Abscheidung von Calciumcarbonat, weshalb es auch als Reagenz zum Nachweis des Kohlendioxyds benutzt wird.

In Folge der Anziehung von Kohlendioxyd aus der Luft bildet der Kalkbrei allmählich eine steinharte Masse, worauf die uralte Verwendung des Kalks zu „Mörtel“ beruht. Als solchen bezeichnet man ganz allgemein die Bindemittel, welche zum Zusammenhalten oder äusseren Verputz der Bausteine dienen. Der gewöhnliche Luftmörtel ist ein Gemisch von Kalkbrei mit Quarzsand; das Erhärten findet zunächst durch Eintrocknen des Gemisches statt, dann aber, und dieses ist das wesentliche, durch langsame Umwandlung des Kalkhydrats in Calciumcarbonat an der kohlendioxydhaltigen Luft, unter gleichzeitiger Wasserabgabe. Der Sand dient dazu, die Bildung von Rissen zu vermeiden, zu welchen erhärtender Kalkbrei in Folge starken Schwindens neigt; er erleichtert ausserdem dem Kohlendioxyd den Zutritt, der indessen bei sehr dickem Mauerwerk oft nach Jahrhunderten noch nicht vollendet ist, wie man sich leicht an dem noch Vorhandensein wasserlöslichen, alkalisch reagirenden Kalkhydrats überzeugen kann. Der gewöhnliche Mörtel ist unter Wasser nicht verwendbar; als Wassermörtel werden geglühte, und dann zu staubförmigem Pulver zermahlene Kalk-Thonerdesilicate oder thonhaltige Kalksteine benutzt, welche die noch nicht genügend aufgeklärte Eigenschaft haben, Wasser unter dauerndem Erhärten zu binden; es sind das die sogenannten Cemente. Amorphe Kieselsäure und Kalk erhärten mit Wasser unter Bildung von Calciumsilicat; und anscheinend ist der Process beim Erhärten der Cemente ein ähnlicher. Den bei weitem wichtigsten „Portlandcement“, welcher seinen Namen von der Aehnlichkeit seiner Farbe mit der des Portlandsteins hat, kennt man erst seit 1824. Einen ganz vorzüglichen, widerstandsfähigen Mörtel liefert auch der magnesiahaltige gebrannte Dolomit (Trier'scher Kalk), der namentlich von den Römern zur Herstellung ihrer nahezu unverwüsthlichen Bauwerke benutzt wurde.

Calciumdioxyd, CaO_2 , wird erhalten, indem man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu überschüssigem Kalkwasser hinzufügt. Es scheidet sich Calciumsuperoxydhydrat $\text{CaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ in quadratischen Tafeln ab, die in Wasser schwer löslich sind und an der Luft verwittern.

Halogenverbindungen des Calciums.

Calciumfluorid (Fluorcalcium, Flussspath oder Fluorit), CaFl_2 . Dem Flussspath begegnet man in der Natur in reichlicher Menge, namentlich als Begleiter von Metalladern (Silber- und Bleigängen, sowie Zinnerzlagerstätten); in derben Massen bildet er mächtige Gänge. Fluorit findet sich in kleinen Mengen auch in den Pflanzen, in den Knochen und Zähnen. Seinen Namen erhielt er davon, dass er schon frühzeitig bei der Verhüttung von Erzen als Schmelz- oder Flussmittel benutzt wurde, da er in starker Glühhitze unzersetzt schmilzt. Reiner Flusspath krystallisirt in farblosen Würfeln, Octaedern und anderen Formen des regulären Systems; meistens ist er jedoch roth, gelb, grün, blau oder violett gefärbt. Fluorcalcium ist in Wasser so gut wie unlöslich, in verdünnten Säuren wenig löslich. Man erhält es in kleinen durchsichtigen Krystallen beim Eingiessen einer 10-procentigen Chlorcalciumlösung in eine kochende 0.5-procentige Lösung von Fluorkalium. Beim Erwärmen leuchtet der Flusspath im Dunkeln, wovon sich der Ausdruck „Fluorescenz“ ableitet. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Flusspath, besonders in fein gepulvertem Zustande mit Leichtigkeit zerlegt:



Chlorcalcium, Calciumchlorid, CaCl_2 . Beim Auflösen von kohlen-saurem Kalk in Salzsäure: $\text{CO}_3\text{Ca} + 2\text{ClH} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Chlorcalcium erhält man als Nebenproduct bei der Ammoniaksodabereitung und mehreren anderen Processen in beträchtlichen Mengen. Beim starken Eindampfen der Lösung erhält man ein nach dem Erkalten in grossen hexagonalen Prismen anschliessendes Salz, das bei 29° schmelzende und zerfliessliche Hydrat, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. In Wasser (sowie in Alkohol) ist dieses Hydrat äusserst löslich und absorhirt bei seiner Lösung sehr viel Wärme. Mischt man dasselbe bei 0° als Pulver (10 Thle.) mit Schnee (7 Thle.), so sinkt, indem sich diese „Kältemischung“ verflüssigt, die Temperatur auf -51° , so dass selbst grössere Quecksilbermassen gefrieren. Aus solchen Mischungen lässt sich das Hydrat durch Eindampfen bis auf die Siedetemperatur 127° wiedergewinnen. Im Vacuum verliert das Hydrat 4 Mol. H_2O , die beiden letzten entweichen erst bei 200° . Hierbei bildet sich eine weisse Masse, poröses Chlorcalcium, CaCl_2 ; dasselbe schmilzt bei 806° , wobei ein kleiner Theil in CaO umgewandelt wird, falls die Luft Zutritt hat. Beim Erstarren bildet das geschmolzene Chlorcalcium eine compacte, krystallinische, fluorescirende Masse vom spec. Gew. 2.205. In dieser Form, sowie auch als poröses Chlorcalcium zieht es Feuchtigkeit und Wasser mit grösster Begierde an, so dass an der Luft liegende Stücke alsbald zu einem Syrup zerfliessen; man benutzt deshalb das Chlorcalcium zum Trocknen von Flüssigkeiten und Gasen, in Exsiccatoren u. s. w. Chlorcalcium absorhirt Ammoniak, indem sich ein lockeres Pulver bildet, wahrscheinlich $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$; zum Trocknen vom Ammoniakgas lässt es sich daher nicht verwenden.

Calciumbromid und Calciumjodid sind zerfliessliche Salze.

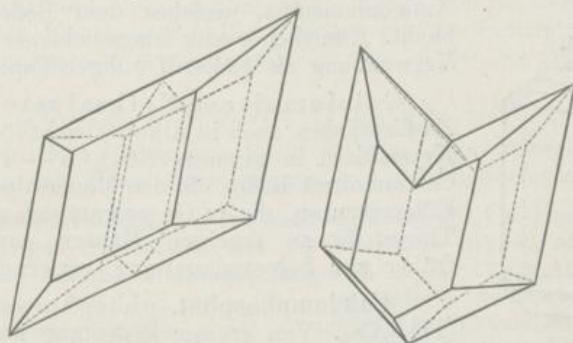
Der Chlorkalk, welcher als ein von ClH und ClOH sich ableitendes Doppelsalz aufzufassen ist, wurde bereits gelegentlich der unterchlorigen Säure mit hinreichender Ausführlichkeit besprochen. Chlorkalk dient zum Bleichen der Gespinnstfasern, als oxydirendes Antisepticum und Desinfectionsmittel, zur Darstellung des Chloroforms, sowie von Farbstoffen; seltener zur Darstellung von Sauerstoff oder Chlor u. s. f.

Salze des Calciums mit Oxysäuren.

Calciumsulfit, schwefligsaurer Kalk, SO_3Ca . Wird aus einer Calciumlösung durch ein neutrales Sulfit als weisser Niederschlag gefällt, der zur Lösung 800 Theile Wasser braucht. Das Hydrat SO_3Ca

Fig. 142.

Fig. 143.

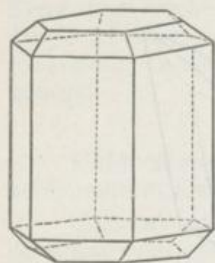


+ $2\text{H}_2\text{O}$ bildet sechsseitige Säulen. Im Grossen gewinnt man es durch Ueberleiten von SO_2 über wasserhaltiges Kalkhydrat. In einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd löst sich das Calciumsulfit leicht auf; diese Lösung wird in grossen Mengen zur Herstellung von Holzzellstoff aus Holz für Papierfabriken benutzt.

Calciumsulfat, schwefelsaurer Kalk, SO_4Ca . Findet sich in der Natur wasserfrei als Anhydrit, in rhombischen Krystallen, gewöhnlich mit Steinsalz und Gyps in den Stücken und Lagern der Salzgebirge. Reichlicher ist das Vorkommen als wasserhaltiger Gyps $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, ein sehr verbreitetes Mineral, das in farblosen, durchsichtigen monoclinen, leicht Zwillinge bildenden Krystallen (Gypsspath, Marienglas) (Fig. 142, 143.), oder schön körnig krystallinisch (Alabaster), oder in derben Massen und weniger rein (dichter Gyps, meist thonhaltig) auftritt. Gyps findet sich auch in der Ackererde und den meisten Gewässern. Auf Zusatz von Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat zu einer nicht allzu verdünnten Kalksalzlösung bildet sich ein Niederschlag $\text{SO}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$; in Wasser ist derselbe sehr schwer, je nach der Temperatur des Lösungsmittels in mehr oder weniger hydratisirtem Zustande löslich (sog. Gypswasser): 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 0.19$ Theile SO_4Ca , bei $40^\circ = 0.214$ Theile, bei $100^\circ = 0.174$ Theile. In Alkohol ist das Calciumsulfat unlöslich. Weit leichter als von reinem

Wasser wird das Calciumsulfat von manchen Salzlösungen, sowie von verdünnten Mineralsäuren aufgenommen. Im Luftstrom verliert der Gyps schon bei 80° Wasser, sonst bei 110 bis 120°; man erhält so den gebrannten Gyps, welcher sich mit Wasser unter Erwärmung wieder vereinigt und dabei erhärtet. Wurde der Gyps bis 200° erhitzt, so ist er todtgebrannt, verbindet sich mit Wasser nur langsam und ohne zu erhärten; bei 500° geht der Gyps dagegen in eine hydraulische Modification über, die sich mit Wasser freilich nur äusserst langsam verbindet, dann aber eine alabasterartig glänzende, sehr harte Masse liefert; die letztere geht bei 150° wieder in gewöhnlichen gebrannten Gyps über. Auf diesen Erscheinungen beruht die Herstellung von Gypsabgüssen, Gypsverbänden, die Benutzung des Gypses zum Kitten etc. Als Düngmittel beruht die Wirksamkeit des Gypses wohl hauptsächlich auf der Ueberführung von Ammoniumcarbonat in das schwer flüchtige Ammoniumsulfat, welches dem Boden erhalten bleibt. Künstlicher oder feingemahlener Gyps findet Verwendung als Füllstoff billiger Papiersorten.

Fig. 144.

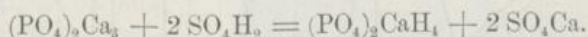


Calciumnitrat, Kalksalpeter $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$. Zerfliessliches, auch in Alkohol leicht lösliches Salz. Krystallisirt in Prismen $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$. Das Calciumnitrat bildet oft den Mauersalpeter, weisse Efflorescenzen, die in Gegenwart sich zersetzender Thierstoffe an feuchten Mauern entstehen und früher zur Salpeterbereitung verwendet wurden.

Calciumphosphat, phosphorsaurer Kalk, $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$. Von grosser Bedeutung ist das mineralische Vorkommen dieses unlöslichen Salzes als Phosphorit; ferner findet es sich mit Fluorcalcium als Apatit: $3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3 + \text{Ca}(\text{Cl}, \text{Fl})_2$, hexagonale flächenreiche Säulen oder Tafeln (Fig. 144), die sich auch künstlich auf trockenem Wege erzeugen lassen. Das normale Calciumorthophosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$, bildet zu etwa 80 Proc. den anorganischen Hauptbestandtheil der Knochen, mit Calciumcarbonat und etwas Fluorcalcium. Auf nassem Wege erhält man reines, in Wasser nahezu unlösliches Calciumphosphat beim Fällen einer mit Ammoniak versetzten Chlorchalciumlösung durch Natriumphosphat, als weissen, gelatinösen Niederschlag, der sich aus Essigsäure krystallisiren lässt. Calciumphosphat löst sich leicht in allen Säuren, sogar schon in kohlendioxydhaltigem Wasser (unter Bildung von $(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4$, s. u., und $2\text{CO}_2\text{Ca}$), wodurch die leichte Aufnahme in den Pflanzenkörper und die Anhäufung in den Samen bedingt ist; auch durch Gegenwart mancher Salze wird das Calciumphosphat löslich. Das gefällte Calciumphosphat wird durch Wasser beim Kochen, sehr langsam sogar schon in der Kälte zersetzt, indem ein unlösliches basisches und ein sich lösendes saures Phosphat entstehen.

Einfach saures Calciumphosphat, $\text{PO}_4\text{CaH} + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallinischer, in Wasser unlöslicher, in Essigsäure schwer löslicher Niederschlag, beim Vermischen einer mit Essigsäure angesäuerten Calciumchloridlösung mit einer solchen von gewöhnlichem Phosphorsalz.

Zweifach saures Calciumphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, erhält man als mässig (in 200 Th. H_2O) lösliches Salz in glänzenden rhombischen Tafeln aus einem der beiden vorigen Salze durch Auflösen in Phosphorsäure oder einer anderen Säure und Eindampfen der Lösung. Der Rückstand wird mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator krystallisirt. Das Wasser entweicht bei 100° ; bei 200° tritt Zerfall des Salzes in Wasser, Pyrophosphat und Metaphosphorsäure ein ($2(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4 = \text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2 + 2\text{PO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$). Das zweifachsaure Calciumphosphat scheidet beim Kochen mit 40 Th. Wasser unlösliches, einfach saures Phosphat ab und Phosphorsäure bleibt gelöst ($(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{CaH}.2\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_3\text{H}$). Auch durch Natriumacetat wird aus seiner Lösung das einfach saure Salz gefällt. — Das zweifach saure Salz, auch Monocalciumphosphat genannt, ist technisch von Bedeutung, da es zur Darstellung von Phosphor (s. d.) und künstlichem Dünger dient; mit einer angemessenen Menge von Schwefelsäure erhält man aus den Knochen, den Phosphoriten etc. ein Gemenge von Monocalciumphosphat und Gyps, das man im Handel als „Superphosphat“ bezeichnet:



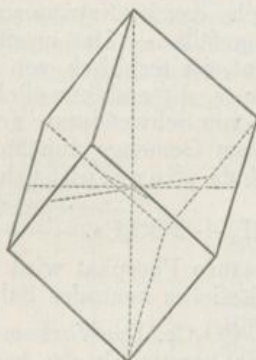
Das in demselben vorhandene leicht lösliche saure Phosphat wird von der Pflanze weit besser aufgenommen, wie unlösliches neutrales Salz.

Calciumcarbonat, kohlen-saurer Kalk, CO_3Ca . Das Vorkommen dieser wichtigen Substanz in der Natur wurde bereits, als das bedeutendste des Calciums überhaupt, besprochen. Kalkspath und Arragonit werden seit 1788 trotz ihrer procentisch vollkommen gleichen Zusammensetzung wegen ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften und ihrer abweichenden Krystallform (s. o.) als hervorragendes Beispiel für Dimorphismus betrachtet. Das spec. Gew. des Kalkspaths ist 2.723 und seine Härte wird = 3 gesetzt; der Arragonit hat das spec. Gew. 2.95 und bei demnach etwas stärkerer gegenseitiger Anziehung der Molecüle auch die grössere Härte 3.5. — Fällt man die Auflösung eines Calciumsalzes mit einem Alkalicarbonat, so entsteht ein Anfangs amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Derjenige, den man in Kalkwasser mit CO_2 erhält, geht in der Kälte bald in sehr kleine Kalkspathkryställchen, in der Wärme in solche von Arragonit über.

Beim Glühen zerfällt das Calciumcarbonat bei $5-600^\circ$ in Aetzkalk (s. d.) und Kohlendioxyd: die Dissociation ist aber nur dann vollständig, wenn das letztere entweichen kann. Glüht man das Calciumcarbonat dagegen in einem geschlossenen Gefäss, so schreitet die Zersetzung für jede Temperatur nur bis zu einem bestimmten Druck des entbundenen Kohlendioxyds fort: diese Grenze tritt ein bei 550° für einen Druck von 27 mm, bei 812° für einen Druck von 760 mm. Bei langsamer Abkühlung absorbirt der freigewordene Aetzkalk das Kohlendioxyd wieder vollständig, bei rascher Abkühlung jedoch nicht, da die Verbindungstemperatur von wasserfreiem CaO und CO_2 erst bei Rothglut liegt, und letzteres nicht rasch genug in den ziemlich compacten Kalk hineindiffundiren kann. — In reinem Wasser ist das Calciumcarbonat nicht vollständig unlöslich, bedarf indessen je nach der Tem-

peratur 9—16·000 Thle. desselben zur Lösung; sättigt man das Wasser mit Kohlendioxyd, so löst sich im Liter bei 0° 0·7 g und bei 10° 0·9 g; die Löslichkeit überschreitet jedoch eine Grenze von ca. 3 g nicht, auch wenn man das CO₂ unter starkem Druck in das Wasser hineinpresst. Man muss annehmen, dass Calciumcarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser als Bicarbonat (CO₃H)₂Ca gelöst sei. Erreicht Wasser, welches im Erdinnern mit CO₂ und CO₃Ca sich unter Druck gesättigt hat, die Erdoberfläche, so entweicht die Kohlensäure und das Calciumcarbonat

Fig. 145.



Kalkspath.

Fig. 146.

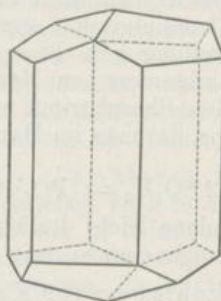
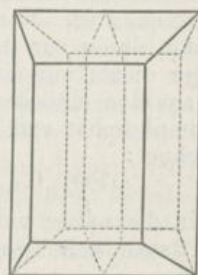


Fig. 147.



Arragonit.

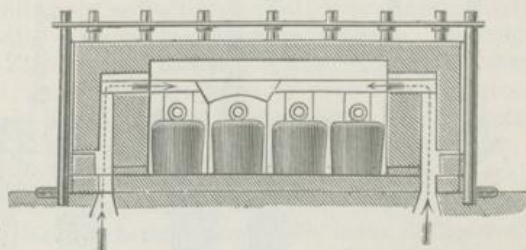
scheidet sich als Kalksinter, Sprudelstein, Tropfstein u. s. w. ab. In der Kälte scheidet eine solche Lösung von Calciumcarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser mikroskopische Kalkspathkryställchen, oberhalb 90° nur Arragonit aus (s. o.).

Calciumsilicat, SiO₃Ca. Aus reinem Calciummetasilicat SiO₃Ca besteht der monocline Wollastonit oder Tafelspath, ein nicht sehr häufiges Mineral. Calciumsilicate finden sich in fast allen kieselsäurereichen Mineralien, in Verbindung mit den Silicaten anderer Metalle. Diese Doppelsilicate, wie Feldspath, Hornblende, Glimmer, sowie auch die überschüssige Kieselsäure als Quarz, finden sich in ausgezeichneten, grossen Krystallen in den äusserst langsam erstarrten Urgebirgen, wie z. B. dem Granit; rascher sind die jüngeren Eruptivgesteine (Basalt, Lava) erstarrt, und bilden demgemäss ein Gemisch kleiner, zuweilen nur mikroskopischer Krystalle; manche sehr rasch abgekühlte Doppelsilicate, die Obsidiane, sind durchsichtig und amorph, und kaum durch krystalinische Ausscheidungen getrübt.

Glas. Ein solches Doppelsilicat ist auch das Glas; es bildet dieses so ausserordentlich wichtige Kunstproduct eine aus dem feurigflüssigen Zustand erstarrte, gegen Wasser und Säuren sehr widerstandsfähige, meistens durchsichtige Vereinigung von Calciumsilicat mit Natrium- oder Kaliumsilicat (Kalkglas); für gewisse Zwecke kann man das Calcium ohne Aenderung der wesentlichsten Eigenschaften auch durch Blei ersetzen (Bleiglas).

Wie weit die Glastechnik zurückreicht, ist unbekannt. Auf ägyptischen Monumenten aus dem 3. Jahrtausend vor unserer Aera sieht man die Kunst des Glasblasens dargestellt; solches ägyptisches Glas wurde in einer uns näher liegenden Epoche durch die Phöniciier in andere Länder eingeführt. In der römischen Kaiserzeit erzeugte Italien bereits sehr werthvolle Arbeiten; später wanderte die Glasfabrication zugleich mit der Weltherrschaft nach Byzanz; als auch dieses verfiel, wurde für das Mittelalter das handelbeherrschende Venedig die vornehmste Heimstätte der Glasindustrie; von dort aus wurden z. B. die alten Metallspiegel durch Glasspiegel verdrängt. In Böhmen und Deutschland kennt man kleinere Glashütten schon seit dem 10. Jahrhundert; Deutschland ist auch die Heimat der Glasmalerei. Grosse Glasfabriken entstanden erst später in England und Frankreich; seit 1700 etwa goss man in Frankreich Spiegelglas, das man vorher nur durch Blasen und Walzen geformt hatte. Zur Zeit stehen auch die belgische, österreichische und deutsche Glasfabrication auf einer sehr hohen Stufe. — Das Glas findet im praktischen Leben eine so ausgedehnte Verwendung, wie kaum ein anderes chemisches Fabricat; für die Chemie, die Naturwissenschaften, die Technik ist es das unentbehrlichste Hilfsmittel geworden. In Folge dessen ist man aber auch immer mehr genöthigt, die seit Jahrhunderten gesammelten empirischen Recepte, den gesteigerten Anforderungen entsprechend, nach rationellen Grundsätzen umzugestalten.

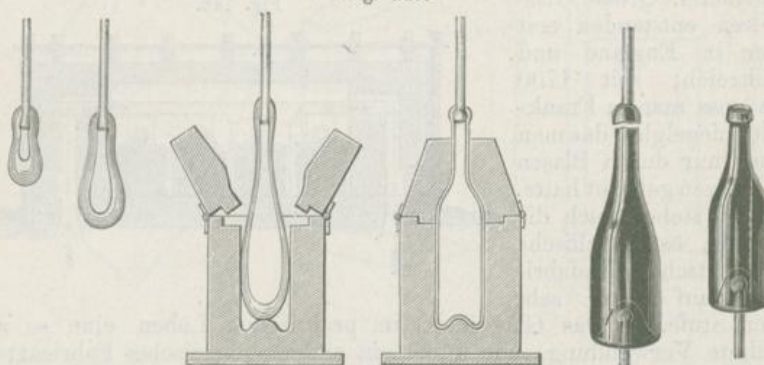
Fig. 148.



Kali- und Natronsilicate, sogenanntes Wasserglas, sind durchsichtig und amorph, aber wasserlöslich; Kalksilicate lösen sich zwar nicht in Wasser, aber erstarren nach der Schmelze leicht krystallinisch; eine Vereinigung von Alkali- und Kalksilicat zeigt dagegen alle, oben für das Glas angegebenen guten Eigenschaften. Zur Darstellung des Glases schmilzt man, zweckmässig mit Generatorgas-Feuerung und in Oefen aus sorgfältig combinirtem feuerfestem Material, die Rohproducte in geformten und dann gebrannten Häfen aus feuerfestem, kieselsäurereichem Thon bei Weissglut zusammen (Fig. 148). Für das gewöhnliche **Kalkglas** verwendet man ein Gemisch von Kieselsäure (reinstem Quarzsand mit bisweilen 99·7 Proc. SiO_2), Soda oder Pottasche und Kalk (der für weisses Glas eisenfrei sein muss). Die beste Glasmasse hat annähernd die Zusammensetzung eines Doppeltrisilicats: $\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, respective $\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, Natron- (Kalk-)glas resp. Kali- (Kalk-)glas, welche in Procenten enthalten: das Natronglas 75·5 SiO_2 , 12·9 Na_2O , 11·6 CaO ; das Kaliglas 70·8 SiO_2 , 18·3 K_2O , 10·9 CaO ; von derartigem Glas, staubförmig gepulvert, nimmt 10procentige Salzsäure auch nach eintägigem Digeriren bei 40 bis 50° kaum 0·1

bis 0.2 Proc. auf. Alkalien, selbst in grosser Verdünnung, greifen das Glas wegen ihrer Verwandtschaft zur Kieselsäure stets unter Bildung von Alkalisilicat dagegen relativ stark an. Das Natronglas ist verhältnissmässig leicht schmelzbar und findet daher Verwendung zu Scheiben und Gefässen aller Art. Das Kaliglas, böhmische Glas oder Crownglas ist schwerer schmelzbar und härter als das Natronglas. Ein zu chemischen Arbeiten sehr geeignetes, gegen starke Salzsäure oder Salpetersäure höchst widerstandsfähiges Glas erhält man, wenn man für den nothwendigen Alkaligehalt zur einen Hälfte Kali, zur anderen Natron verwendet; dieses Natronkaliglas schmilzt leichter als das böhmische und kann daher zu Gefässen aller Art leicht verarbeitet werden.

Fig. 149.



Für die Verarbeitung des Glases ist es von wesentlicher Bedeutung, dass dasselbe keinen scharfen Schmelz- oder Erstarrungspunkt besitzt, sondern ganz allmählich aus dem festen in den leichtflüssigen Zustand übergeht, durch alle Grade der Zähflüssigkeit hindurch; dieser Umstand macht das Glas zu einem der bildsamsten Stoffe. Mit der völlig geschmolzenen Glasmasse giesst man auf gusseisernen Platten grosse Spiegelscheiben, die man schleift und polirt; sowohl die stärksten Glasstäbe und Röhren, wie die feinste Glaswolle gewinnt man durch Ausziehen der weniger heissen, bereits zähflüssigen Masse; Glasröhren fabricirt man in der Weise, dass man Glas an einer meterlangen Eisenröhre, der „Pfeife“ zu einem Kölbchen ausbläst, dessen Boden in der Hitze an ein Heftisen anklebt, und sodann Pfeife und Heftisen nach zwei entgegengesetzten Richtungen auszieht; aus derselben zähflüssigen Masse werden alle „Hohlgläser“, wie Flaschen, Kolben, Retorten mit der „Pfeife“ geblasen (Fig. 149); massivere Objecte, wie Teller, dickwandige Trinkgläser, werden aus dem zähflüssigen Glase in Formen gepresst; kleinere Glasscheiben gewinnt man nicht durch Giessen, sondern durch Auswalzen von Glas, welches man vorher durch Blasen in Cylinderform gebracht hat, indem man diese Cylinder vor dem Walzen der Länge nach durchschneidet und aufrollt.

Nicht zu rasches Erkalten der Glasfabricate in einem Kühllofen ist nothwendig, damit das Glas durch die ganze Masse gleichmässig und

frei von Spannungen bleibt und seine Elasticität behält. Allzu langsames, in der Nähe der Erweichungstemperatur länger verweilendes Abkühlen bewirkt das „Entglasen“, d. h. das Krystallinisch- und dadurch Mattwerden des Glases, wobei sich mikroskopische Krystalle bilden, welche mit verschiedenen natürlichen Silicaten identisch sind. Wenn durch die Atmosphärenteilchen das Alkali, besonders des alkalireichen Glases, ausgewaschen wird, so „erblindet“ das Glas, indem es sich mit einem Ueberzug von Calciumsilicat überzieht; durch Erhitzen mit Salzsäure unter hohem Druck tritt das Erblinden rasch ein.

Das **Bleiglas** (Flintglas, Strass, Krystallglas), als Doppeltrisilicat $\text{PbO} \cdot 3 \text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ mit 53.4 SiO_2 , 32.7 PbO und 13.8 K_2O , oder von ähnlichen Zusammensetzungen, ist farblos, leichter schmelzbar als das Kalkglas, weicher und daher leichter zu schleifen. Freilich ist es auch gegen chemische Einflüsse empfindlicher. Es besitzt starkes Lichtbrechungsvermögen, weshalb man es zu optischen Gläsern, besonders Linsen, verwendet; durch Zusatz von Thallium, Borsäure, Phosphorsäure und Fluoriden sucht man seine Eigenschaften je nach der Benutzung noch zu modificiren. Wegen seines Glanzes braucht man es für Luxusgegenstände; sein schöner Klang macht es geeignet zu Trinkgläsern.

Durch Zusatz von Knochenasche oder Phosphorit zu dem gewöhnlichen Natronglas wird dasselbe undurchsichtig und man erhält das „Milchglas“; ähnliche Gläser bekommt man auch beim Zufügen von Zinnoxid, Kryolith, Flussspath u. s. w. Die Emailgläser sind zinnoxydhaltige Bleialkalisilicate; bisweilen ist auch Bleiarseniat und Aehnliches in ihnen vorhanden. Das oberflächliche Mattätzen des Glases wird durch sehr verdünnte Flusssäure ausgeführt. Durch Auflösen von Metallen oder Metalloxyden in der geschmolzenen Glasmasse, wobei sich gefärbte Doppelsilicate bilden, entstehen gefärbte Gläser; dabei verwendet man Eisenoxydul für das gewöhnliche Grün der Flaschen, Eisenoxyd und Braunstein für Braungelb und Braun, Chromoxyd für ein lebhaftes Grün, Kupferoxyd für mattes Blaugrün, Kobaltoxydul für intensives Blau, Manganoxyd für violettes Glas; schwarze Gläser resultiren durch Zusatz von sehr viel Kobalt, Eisen, Kupfer u. s. w. Mit Hilfe von Goldsalzen fabricirt man das Goldrubinglas; mit Kupfer das rothe Kupferrubin; Aventurin ist ein von zahlreichen kleinen, glänzenden Kupferkryställchen durchsetztes buntes Glas.

Schwefelverbindungen des Calciums.

Schwefelcalcium, Calciummonosulfid, CaS , erhält man durch Glühen von Calciumsulfat mit Kohlenpulver oder im Wasserstoffstrom. Es entsteht auch, wenn man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd über glühenden Kalk leitet; Calciumoxydhydrat geht im Schwefelwasserstoffstrom schon bei 60° in Sulfid über. Das Schwefelcalcium ist eine weisse, amorphe Masse, die sich in Wasser zwar nicht löst, aber langsam mit demselben zu Calciumoxydhydrat und Calciumsulphydrat zersetzt. Im Dunkeln leuchtet das Schwefelcalcium, wenn es vorher dem Lichte ausgesetzt war. — Die „Sodarückstände“ des Leblancprocess bestehen wesentlich aus Calciumsulfid, und werden ent-

weder nach dem Chanceverfahren (S. 168 u. 343) auf Wiedergewinnung des Schwefels verarbeitet, oder dienen zur Fabrication von unterschwefligsaurem Natron (S. 191 u. 344) oder von Natriumhydrosulfid (S. 348).

Calciumsulfhydrat, $\text{Ca}(\text{SH})_2$. Aus dem vorigen mit Wasser, oder beim Zuleiten von H_2S zu Kalkmilch oder trockenem Calciumoxydhydrat. Das Sulfhydrat bildet äusserst lösliche Prismen, die beim Erwärmen mit Wasser leicht in Oxysulfhydrat $\text{Ca}(\text{OH})(\text{SH}) + 3 \text{H}_2\text{O}$ übergehen; es dient als Enthaarungsmittel in der Gerberei.

Calciumpolysulfide entstehen beim Erwärmen des Monosulfids mit Schwefel und Wasser; beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel; oder wenn man Kalk und Schwefel im Tiegel glüht. Im letzteren Falle erhält man eine graue oder gelbe Masse, die „Kalkschwefelleber“, ein Gemenge von Schwefelcalcium, Calciumpolysulfiden und Calciumsulfat. Durch Säurezusatz wird aus derartigen Lösungen H_2S entwickelt und Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande, als „Schwefelmilch“, ausgefällt; giesst man dagegen umgekehrt die gelösten Polysulfide zu viel verdünnter Säure, so scheidet sich Wasserstoffpersulfid (s. d.) ölförmig aus.

Stickstoffcalcium.

Erhitzt man Calciumamalgam in einer trockenen Stickstoffatmosphäre auf dunkle Rothglut, dann erhält man Stickstoffcalcium N_2Ca_3 als braune, bei hoher Temperatur etwas flüchtige Masse. Dieselbe zersetzt sich mit Wasser zu Kalkhydrat und Ammoniak. Analog sind Stickstoffstrontium N_2Sr_3 und Stickstoffbaryum N_2Ba_3 .

Phosphorcalcium.

Calciumphosphid, Ca_2P_2 , bekommt man gemengt mit pyrophosphorsaurem Kalk, wenn man Kalk in einem Tiegel mit durchlöcherter Deckel zum Glühen erhitzt und mit Hilfe eines langen bis zum Tiegelboden hinabgehenden, eisernen Rohrs Phosphorstangen einträgt: $14 \text{CaO} + 14 \text{P} = 5 \text{Ca}_2\text{P}_2 + 2 \text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2$. Das Präparat dient zur Darstellung von Phosphorwasserstoff (s. d.).

Kohlenstoffcalcium, Calciumcarbid, C_2Ca .

Davy beschrieb bereits 1808 eine Kohlenstoffverbindung des kurz zuvor von ihm entdeckten Metalls Kalium, das Kaliumcarbid; an dieses reihten sich später andere Carbide an, die theils von dem Genannten, ganz besonders aber von Wöhler um 1860 aus Erden und Kohle mit Hilfe von Erhitzung durch den elektrischen Strom dargestellt wurden; zu diesen letzteren Substanzen gehörte auch das von Wöhler durch Erhitzen einer Calcium-Zink-Legirung mit Kohle zum ersten Male erhaltene Calciumcarbid, das neuerdings mit Hilfe der elektrischen Schmelzöfen (S. 270) in grossem Maasstabe gewonnen werden konnte.

Kohlenstoff- oder Acetylencalcium, C_2Ca , entsteht beim viertelstündigen Zusammenschmelzen von Kalk mit Kohle in einem elektrischen Ofen (Moissan, Wilson): $\text{CaO} + 3 \text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$. Dabei

erzeugt der elektrische Flammenbogen eine Temperatur von über 3000°, bei welcher Temperatur das Carbid schmilzt und in Formén abgelassen werden kann, in denen es zu blättrig krystallinischen Massen erstarrt.

Calciumcarbid liefert mit Wasser schon bei der blossen Berührung stromweise reines Acetylen (Wöhler 1862), das auf diesem Wege sowohl im Kipp'schen Apparat, wie auch technisch dargestellt werden kann. Im Sauerstoffstrom entzündet, verbrennt C_2Ca mit hellem Licht zu CO_2Ca . Mit Schwefel gibt es leicht Calciumsulfid und Schwefelkohlenstoff. — Aehnliche Carbide kennt man für Sr und Ba.

Siliciumcalcium.

Siliciumcalcium, $CaSi_2$, bildet sich durch Zusammenschmelzen von Si, $CaCl_2$ und Na unter einer Kochsalzdecke, oder aus Kalk und Kohle mit viel Quarz im elektrischen Ofen. Bleigraue krystallinische Masse oder hexagonale Krystalle. Wird durch Wasser (unter Wasserstoffentwicklung) und die meisten verdünnten Säuren zersetzt.

Für Nachweis und Abscheidung des Calciums benutzt man das kaum lösliche Calciumcarbonat oder das ganz unlösliche Calciumoxalat, indem man in neutraler oder ammoniakalischer Lösung arbeitet. Der nichtleuchtenden Flamme ertheilen Calciumverbindungen eine intensiv gelbrothe Färbung. Gewogen wird das Calcium entweder als Sulfat, Carbonat oder als Aetzkalk (durch starkes Glühen des Carbonats oder Oxalats).

64. Strontium.

Sr = 87.62.

Die Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Strontianverbindungen sind dessen beide mineralischen Vorkommnisse als Strontianit, CO_3Sr , und Cölestin, SO_4Sr . Bald nach der Auffindung des natürlichen Baryumcarbonats glaubte man dieses auch bei Strontian in Schottland gefunden zu haben: Crawford bemerkte jedoch 1790, dass das betreffende Mineral eine eigenthümliche Erdart enthalte, was dann bald bestimmter von mehreren Seiten nachgewiesen wurde. Kleine Mengen von Strontium sind in vielen Arragoniten, Kalkspathen und Kalksteinen enthalten: daher auch in Quellen und Flüssen, sowie im Meer.

Das metallische Strontium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem wasserfreiem Strontiumchlorid erhalten, dem etwas Salmiak beigemischt ist; man sorgt dafür, dass das Salz in der Zersetzungszelle zum Schutz der aufsteigenden Metallkugeln von einer noch nicht geschmolzenen Kruste bedeckt ist. Das Strontium ist ein hell messinggelbes Metall, vom spec. Gew. 2.5 und härter als Calcium. Es schmilzt bei beginnender Rothglut. An der Luft oxydirt es sich, entzündet, verbrennt es mit hellem Glanze und zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Strontiumverbindungen sind ausgezeichnet durch die prachtvolle rothe Färbung, welche sie der nichtleuchtenden Flamme ertheilen und zeigen ein Spectrum (vgl. die Spectraltafel) von sechs hellen rothen Linien neben einer orangen und einer blauen.

Strontiumwasserstoff, Sr_4H_2 , entsteht beim Erhitzen von SrO mit Mg in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei 95 Proc. des Strontiums in die mit Magnesia gemengte Wasserstoffverbindung umgewandelt werden. Aeusserst leicht sich oxydirendes und mit Wasser unter Aufbrausen Wasserstoff entwickelndes Pulver.

Sauerstoffverbindungen des Strontiums.

Strontiumoxyd, SrO . Bleibt beim Glühen des Nitrats als poröse, nicht schmelzbare Masse vom spec. Gew. 4.5 zurück; nach sehr heftigem Glühen auch in kleinen Würfeln vom spec. Gew. 4.75. Schmilzt im elektrischen Ofen bei weniger hohen Temperaturen als Kalk.

Strontiumoxydhydrat, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, bildet sich beim Löschen der vorigen Substanz mit wenig Wasser, worin es in der Kälte schwierig, in der Wärme dagegen sehr leicht löslich ist. Nach dem Erkalten der heissen Lösung erhält man Krystalle von $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, die an der Luft verwittern. Die Rückbildung des Strontiumoxyds erfolgt erst beim heftigen Glühen von Strontiumoxydhydrat. Dieses letztere wird mit Vortheil zur Abscheidung des Zuckers aus der Melasse verwendet.

Strontiumdioxydhydrat, $\text{SrO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, wird in glänzenden Schuppen erhalten, wenn man eine Lösung von Strontiumoxydhydrat mit einer solchen von Wasserstoffperoxyd versetzt.

Halogenverbindungen des Strontiums.

Strontiumchlorid, Chlorstrontium, $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Durch Auflösen des Carbonats in Salzsäure und Concentriren der Lösung in langen, hexagonalen Prismen, isomorph mit dem wasserhaltigen Chlorcalcium; dieselben sind zerfliesslich, auch in Alkohol leicht löslich, und haben einen scharfen und bitteren Geschmack.

Strontiumbromid und Strontiumjodid lösen sich sehr leicht in Wasser, Strontiumfluorid dagegen schwer.

Salze des Strontiums mit Oxysäuren.

Strontiumnitrat, Salpetersaurer Strontian, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, wird durch Auflösen des Carbonats in heisser verdünnter Salpetersäure dargestellt. Beim Eindampfen scheidet sich wasserfreies Salz in durchsichtigen Octaedern oder Würfeln aus; in der Kälte bekommt man auch ein krystallwasserhaltiges, monoclin krystallisirendes Präparat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, das jedoch an der Luft verwittert. Strontiumnitrat ist schon in kaltem Wasser leicht löslich; in absolutem Alkohol ist es fast ganz unlöslich. Wegen der prachtvollen rothen Flammenfärbung findet es Verwendung in der Feuerwerkerei.

Strontiumsulfat, SO_4Sr . Findet sich in Sicilien und an anderen Orten in säulenförmigen, rhombischen Krystallen als Cölestin. Aus Strontiumlösungen fällt beim Zugeben von Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat das Strontiumsulfat als weisser Niederschlag, der sich erst in ca. 7000 Theilen Wasser löst, und getrocknet in starker Glühhitze schmilzt. Durch die wässrige Lösung von Alkalicarbonaten wird das Strontiumsulfat schon in der Kälte in Strontiumcarbonat umgewandelt.

Strontiumcarbonat, CO_3Sr . In rhombischen Krystallen, isomorph mit Arragonit, findet sich das Strontiumcarbonat an verschiedenen Stellen als Strontianit. Aus Strontiumlösungen erhält man es als in Wasser unlöslichen weissen Niederschlag durch Fällung mit gelösten Carbonaten. Das Strontiumcarbonat verliert sein Kohlendioxyd schwieriger, wie das Calciumcarbonat; vollständig erst bei Weissglut. Mit einer Salmiaklösung gekocht, geht es in Strontiumchlorid über.

Der Nachweis des Strontiums geschieht mit Hilfe des Carbonats und Sulfats, sowie der rothen Flammenfärbung. Vom Calcium lässt es sich trennen, indem man das Gemisch der Nitrats mit Aetheralkohol behandelt, der nur das Calciumnitrat aufnimmt. Zur quantitativen Abscheidung des Strontiums benutzt man das unlösliche Carbonat, sowie auch das bei Gegenwart von Alkohol ganz unlösliche Sulfat.

65. Baryum.

Ba = 137.43.

Die Aufmerksamkeit wurde dem natürlichen Baryumsulfat, dem Schwerspath, SO_4Ba , bereits im Jahre 1603 zugelenkt, nachdem ein Bologneser Schuhmacher Casciorolo, zufällig beobachtet hatte, dass das Mineral, in welchem er Silber enthalten glaubte, nach dem Glühen seines Pulvers mit Kohle zwar nicht das Edelmetall lieferte, wohl aber eine Substanz (BaS), welche die Eigenschaft hatte im Dunkeln zu leuchten. Die obige Zusammensetzung des „Bologneserspaths“, wie man den Schwerspath zuerst genannt hatte, wurde nach manchen Bemühungen erst erkannt, als Scheele 1774 bei seiner Untersuchung des Braunsteins die Baryterde entdeckt und als eigenthümliche, vom Kalk in ihren Eigenschaften abweichende Erde charakterisirt hatte. Nachdem man bei dieser Veranlassung das Baryumcarbonat, CO_3Ba , durch Fällung auf nassem Wege erhalten und sein wahrscheinliches Vorkommen in der Natur, ähnlich dem des Arragonits oder Kalkspaths, vorausgesagt hatte, entdeckte Withering 1783 ein jene Bestandtheile enthaltendes Mineral bei Leadhills in Schottland, welches dann Witherit genannt wurde und neben dem Schwerspath ein Hauptvorkommen des Baryums in der Natur bildet. Der Name Baryum ist dem Griechischen (*βαρύς*, schwer) entlehnt.

Das metallische Baryum ist schwer darzustellen; es wird in Form seines Amalgams aus dem Baryumchlorid durch Elektrolyse bei Gegenwart von Quecksilber gewonnen, oder als messinggelbes Metall aus geschmolzenem Baryumchlorid bei Gegenwart von Salmiak. Leichter erhält man das gegen Wasser nicht sehr empfindliche Baryumamalgam durch Eintragen von 4—6 Proc. Natriumamalgam in eine gesättigte, wässrige, auf etwa 90° erhitzte Chlorbaryumlösung; das feste, krystallinische, silberglänzende Baryumamalgam wird in einem Wasserstoffstrom erhitzt, wobei quecksilberhaltiges Baryum zurückbleibt. Das metallische Baryum vom spec. Gew. 3.75, ist noch schwerer schmelzbar als Guss-eisen, an der Luft oxydirt es sich sehr rasch von selbst, verbrennt beim

Erhitzen mit starkem Glanze und zersetzt das Wasser mit grosser Energie ($\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$). Das Spectrum des Baryums (vgl. d. Spectraltafel) ist das complicirteste unter den Spectren der Alkalimetalle und alkalischen Erden; der grünen Flammenfärbung entsprechend enthält es mehrere grüne und daneben noch orangene und rothe Linien.

Baryumwasserstoff, Ba_4H_4 , bildet sich beim Glühen von möglichst reinem Baryumoxyd mit Mg in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei 95 Proc. des Baryums sich mit Wasserstoff verbinden. Das Product bildet eine hellgraue gesinterte Masse, mit mehr als 70 Proc. Ba_4H_4 ; es wird durch Wasser stürmisch unter Wasserstoffentwicklung, und beim Erhitzen in Sauerstoff unter heftiger Entzündung zerlegt.

Sauerstoffverbindungen des Baryums.

Baryumoxyd, Baryt, BaO . Durch schliesslich sehr heftiges Glühen des Nitrats als amorphe Masse, oder in kleinen Würfeln; beim Erhitzen des Baryhydrats auf Weissglühhitze in Nadeln vom spec. Gew. 5.32. Schmilzt im elektrischen Ofen etwas leichter als Kalk.

Baryumoxydhydrat, Baryhydrat, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Baryumoxyd löst sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Baryhydrat, welches in kaltem Wasser nur wenig (in ca. 20 Thln.), in heissem sehr leicht löslich ist, und sich beim Erkalten seiner warmen, concentrirten Lösung als Hydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ abscheidet. $7 \text{H}_2\text{O}$ entweichen leicht, das 8. Mol. bei 100° ; in Rothglut schmilzt das Baryhydrat $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unzersetzt, um beim Erkalten krystallinisch zu erstarren. Die wässrige Lösung, Barytwasser, reagirt alkalisch und absorhirt aus der Luft begierig CO_2 , indem eine weisse Fällung von Baryumcarbonat entsteht. Als starke Base findet Baryhydrat Anwendung zu analytischen Zwecken etc.

Baryumsuperoxyd, BaO_2 . Dieses Präparat wurde von seinen Entdeckern, Gay-Lussac und Thénard, bereitet, indem dieselben bei Dunkelrothglut über Baryt einen Strom von Sauerstoff oder getrockneter Luft leiteten. Dasselbe ist ein fester, grauweisser, in Wasser unlöslicher Körper, der im Vacuum seinen Sauerstoff schon bei etwa 450° wieder abgibt, unter gewöhnlichem Druck erst bei heller Rothglut; das regenerirte Baryumoxyd hat indessen von seiner Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren, erheblich verloren, und büsst dieselbe bei öfterer Wiederholung des Verfahrens allmählich ganz ein. Ein Hydrat, $\text{BaO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, erhält man am besten rein, wenn man das obige, rohe Superoxyd fein zerrieben in verdünnte Salzsäure bis zu deren Neutralisation einträgt, diese Lösung zur Ausfällung der Verunreinigungen (Eisenoxyd, Thonerde etc.), zunächst mit wenig Barytwasser versetzt, und in das klare Filtrat, zum Wasserstoffsuperoxyd, concentrirtes Barytwasser so lange hineingibt, als noch eine krystallinische Ausscheidung von $\text{BaO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ erfolgt. Trocknet man das Hydrat bei 130° , so bleibt reines Baryumsuperoxyd zurück. Baryumsuperoxyd lässt sich auch direct aus Baryumcarbonat fabriciren.

Neuerdings geschieht die Herstellung von Sauerstoff mittels BaO_2 fabrikmässig in folgender Weise: Poröser, aus Baryumnitrat hergestellter Baryt wird in stehenden

Retorten auf etwa 800° erhitzt und kohlenstofffreie, trockene Luft unter einem Drucke von 1 Atm. hindurchgepresst; hierbei geht der Baryt in Superoxyd über. Nach genügend erfolgter Sauerstoffaufnahme wird der Druck derart vermindert, dass eine Luftverdünnung, entsprechend einem Quecksilberdruck von 700 mm, entsteht. Dadurch wird der aufgenommene Sauerstoff wieder abgegeben und in einen Gasometer gepumpt. Eine Operation dauert etwa 10 Minuten und werden täglich deren 140 gemacht. Die Aufnahmefähigkeit des Baryts für Sauerstoff dauert nach diesem Verfahren recht lange und nimmt anfänglich sogar noch zu. Der gewonnene Sauerstoff enthält 90 - 96 Proc. und wird zur Versendung unter einem Druck von 120 Atmosphären in Stahlcylinder gepresst.

Halogenverbindungen des Baryums.

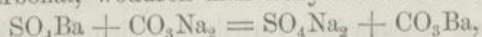
Baryumchlorid, Chlorbaryum, $BaCl_2$. Wird am einfachsten durch Auflösen von Witherit (Baryumcarbonat) oder Schwefelbaryum (durch Glühen von Schwerspath mit Kohle gewinnbar) in Salzsäure und Eindampfen der Lösung krystallisirt erhalten; bildet dann farblose, luftbeständige, rhombische Tafeln $BaCl_2 + 2H_2O$, die sich in ca. 2 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und in ca. 1:3 Thln. Wasser von 100° auflösen; in Alkohol ist es fast unlöslich. Es verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt bei ca. 800° unzersetzt. Chlorbaryum ist von bitterem Geschmack und ein starkes Gift.

Baryumbromid und Baryumjodid lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol; Baryumfluorid ist ein krystallinisches Pulver, schwer in Wasser, leicht in Säuren löslich.

Salze des Baryums mit Oxysäuren.

Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$. Durch Auflösen von Baryumcarbonat oder Schwefelbaryum in verdünnter Salpetersäure, oder durch Doppeltzerlegung aus gelöstem Baryumchlorid und Natriumnitrat, wobei das ziemlich schwer lösliche Baryumnitrat in Formen des regulären Systems auskrystallisirt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in ca. 12 Thln. Wasser, bei 100° in 3—4 Thln. Es schmilzt bei Rothglut und zersetzt sich dann in Baryumoxyd, Sauerstoff und Oxyde des Stickstoffs.

Baryumsulfat, Schwefelsaurer Baryt, SO_4Ba . Findet sich im älteren Gebirge, oft Gänge bildend, als Schwerspath oder Baryt, spec. Gew. 4.48, in rhombischen Tafeln. Aus gelösten Baryumsalzen wird es, wenn man die erhitzten Lösungen mischt, durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze als sehr feines weisses, krystallinisches, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlösliches Pulver ausgefällt. Um künstliches oder natürliches Baryumsulfat in lösliche und für analytische oder präparative Zwecke verwendbare Form zu bringen, schmilzt man es mit Alkalicarbonat, wodurch man Baryumcarbonat erhält:

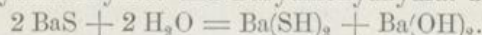


und entzieht der erkalteten Schmelze SO_4Na_2 und CO_3Na_2 (Ueberschuss) mit Wasser; oder man glüht es mit reducirenden Körpern (Kohle, Theer etc.), wobei Schwefelbaryum, BaS , entsteht. — Wegen seiner Unlöslichkeit und seiner scharf hervortretenden Eigenschaften ist das Baryumsulfat das beste Hilfsmittel für Nachweis und quantitative Be-

stimmung des Baryums wie auch der Schwefelsäure auf nassem Wege. Unter der Bezeichnung „Permanentweiss“ benutzt man es als weisse Farbe.

Baryumcarbonat, kohlen-saurer Baryt, CO_3Ba . Das natürliche Vorkommen des Baryumcarbonats ist der rhombische Witherit. Aus Baryumlösungen erhält man das Baryumcarbonat mit Alkalicarbonaten leicht rein. Technisch lässt es sich auch aus Schwerspath gewinnen. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, etwas löst es sich dagegen bei Anwesenheit von Kohlendioxyd. Schmilzt erst bei der stärksten Weissglut und gibt selbst dann sein Kohlendioxyd nur langsam ab.

Baryummonosulfid, Schwefelbaryum, BaS , wird im Grossen durch Glühen einer innigen Mischung von 5 Theilen Schwerspath mit 1 Theil Kohle erhalten und bildet ein weisses Pulver, das durch Wasser in Baryumsulhydrat und Baryumoxydhydrat zerlegt wird.



Baryumsulhydrat wird erhalten, indem man Barytwasser mit H_2S sättigt.

Für Erkennung und Abscheidung der Baryumverbindungen dienen das Carbonat und Sulfat; die nichtleuchtende Flamme wird durch flüchtige Baryumverbindungen gelbgrün gefärbt. Vom Calcium und Strontium trennt man das Baryum, indem man das Gemisch der Chloride mit Alkohol behandelt, welcher das Chlorbaryum ungelöst lässt. Durch Gypswasser werden verdünnte Lösungen von Baryum augenblicklich, solche von Strontium erst nach einiger Zeit gefällt; Kalksalze dagegen gar nicht. Die Wägung der Baryumverbindungen erfolgt gewöhnlich in Form von Sulfat oder Carbonat, seltener (um zugleich von Strontium zu trennen) als sehr schwer lösliches Kieselfluorbaryum, SiF_6Ba .

Gruppe Ia. Alkalimetalle.

Die nächststehenden Analogen des Lithiums und Natriums in rein chemischer Hinsicht findet man in der Untergruppe (Kalium — Rubidium — Caesium); die fünf Elemente werden unter der Benennung Alkalimetalle zusammengefasst.

	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter gew. Druck	Atomvolumen $\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Specif. Gewicht}}$
Lithium . .	7.05	0.59	180°	bei heller Rothglut	11.9
Natrium . .	23.05	0.97	97.6°	ca. 742°	23.7
Kalium . .	39.1	0.865 (15°)	62.5°	ca. 667°	45.2
Rubidium .	85.4	1.52	38.5°	?	56.2
Caesium . .	133.0	1.88 (65°)	26–27°	?	70.7

In Bezug auf chemisches Verhalten bilden die Alkalimetalle den grössten Gegensatz zu den Halogenen: insbesondere sind Kalium, Rubidium und Caesium diejenigen Elemente von sehr hervortretendem elektropositiven und metallischen Charakter, welche diesen letzteren, auch in ihren Verbindungen, zum stärksten Ausdruck bringen. Wie die Halogene treten auch die Alkalimetalle in Folge ihrer grossen Verwandtschaft

zu anderen Körpern stets gebunden, in Form von Salzen auf. Sie oxydiren sich alsbald an der Luft und zerlegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Oxydhydraten. Diese letzteren, auch fixe (feuerbeständige) Alkalien genannt (Ammoniak: flüchtiges Alkali), besitzen die Eigenschaften starker Basen, sind in Wasser mit alkalischer Reaction leicht löslich und vereinigen sich mit den anorganischen und organischen Säuren zu gleichfalls wasserlöslichen Salzen. Die mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, gebildeten Salze reagiren in wässriger Lösung gleichfalls alkalisch. Die chemische Energie dieser Substanzen wächst zugleich mit dem Atomgewicht und Atomvolum, so dass Lithium und Natrium am wenigsten reactionsfähig sind (beispielsweise wird Natrium von trockenem Chlor oder Brom nicht angegriffen), während die drei folgenden Grundstoffe, namentlich das Caesium, mit der grössten Heftigkeit in sehr verschiedenartige chemische Processe eintreten. Hiermit in Zusammenhang steht auch der mit wachsendem Atomgewicht sinkende Schmelzpunkt, sowie die leichter erfolgende Verflüchtigung.

Der Stellung im periodischen System entsprechend, weisen Kalium, Rubidium und Caesium in ihrem Verhalten und in allen ihren Verbindungen die grösste Analogie auf. Sie zeigen fast nur graduelle Unterschiede, wie grössere oder geringere Löslichkeit der Salze u. s. w.; ihre sauren weinsauren Salze und Chlorplatinate lösen sich nur schwer in Wasser, während die Carbonate zerfliesslich sind. Rubidium und Caesium zeichnen sich vor dem weniger positiven Kalium aus durch die Fähigkeit, Salze mit nicht weniger wie 5 Halogenatomen zu bilden, z. B. RbCl_4J , CsBr_3J_2 , CsJ_5 u. s. f.

Die Anfangsglieder der Gruppe, Lithium und Natrium, unterscheiden sich in mehrfacher Hinsicht von (Kalium — Rubidium — Caesium), weisen dagegen unter einander enge Beziehungen auf. Ihre Platindoppelsalze sind leicht löslich, dagegen ihre Carbonate durchaus luftbeständig. Das Lithium nimmt ausserdem eine Uebergangsstellung zwischen den Alkalimetallen und alkalischen Erdmetallen ein: während die Phosphate und Carbonate der Alkalimetalle sich leicht in Wasser lösen, sind die des Lithiums nur sehr schwer löslich, diejenigen der alkalischen Erdmetalle fast ganz unlöslich.

66. Kalium.

$\text{K} = 39.1.$

Wie die übrigen Alkalimetalle findet sich das freie Kalium in der Natur nicht, da es sich sofort mit Sauerstoff und den Halogenen vereinigt, dagegen trifft man es gebunden in grosser Verbreitung in den Silicaten, besonders im Feldspath (s. d.) und Glimmer (s. d.); durch Zersetzung derselben entsteht ein unlösliches basisches Thonerdesilicat, der Thon, während die Kalisalze ausgelaugt werden und in die Gewässer, sowie in den Ackerboden übergehen. Aus letzterem gelangen

sie als unentbehrlicher Bestandtheil in die Pflanzen, in deren Asche (Pottasche) sie stets auftreten. Aus den Pflanzen werden die Kalisalze auch, obwohl in geringer Menge, vom Thierkörper aufgenommen. Im Meerwasser ist auf 1 Liter etwa 0.6—0.7 g Chlorkalium enthalten; an Orten, wo während längerer Zeiträume das Meerwasser in grösseren Quantitäten verdunstete, findet man über dem schwerer löslichen und daher zuerst ausgeschiedenen Chlornatrium (Steinsalz) die Kaliumverbindungen, welche bis zuletzt in der „Mutterlauge“ verblieben, in dünneren Schichten aufgelagert. Es ist das in hervorragendem Maasse der Fall in Stassfurt bei Magdeburg, wo auf einem 1000 Meter starken Steinsalzlager sich dünnere Schichten von Doppelsalzen des Magnesiums und Kaliums befinden, namentlich der 25 Meter hoch abgelagerte Carnallit, $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$, das Ausgangsmaterial für eine grossartige Kali-Industrie, sowie Kainit $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot MgCl_2 + 6H_2O$; in ähnlicher Weise finden sich Kalisalze auch an anderen Orten, z. B. in Kalusz in Galizien. Die Kenntniss der Kaliumverbindungen nimmt ihren Ausgang von derjenigen der Pottasche, wurde indessen erst eine sichere, nachdem der Unterschied von den Natriumverbindungen und die Individualität dieser letzteren festgestellt war.

Die Annahme Lavoisiers, dass wie die Oxyde der Schwermetalle auch die Alkalien Sauerstoffverbindungen seien, wurde 1807 durch Davy als zutreffend erwiesen, indem derselbe zugleich mit dem Natrium auch das Kalium durch Elektrolyse in Form kleiner Metallkügelchen erhielt. Dem Natrium entsprechend wird das metallische Kalium in nicht ganz unbeträchtlichen Mengen durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumcarbonat mit Kohle (verkohelter Weinstein enthält die Kohle in geeigneter Vertheilung) auf Weissglut fabrikmässig hergestellt ($CO_2K_2 + 2C = 2K + 3CO$). Die leichte Oxydirbarkeit des Kaliums und die Entstehung eines explosiven und nutzlosen Nebenproducts („Kohlenoxydkalium“ (COK)_n) erschwert jedoch die Gewinnung des Kaliums, im Vergleich mit derjenigen des Natriums, ganz bedeutend. Für praktische Zwecke zieht man deshalb fast stets das Natrium vor. — Auch durch Aluminium werden die Alkalimetalle aus ihren Carbonaten frei gemacht: $K_2CO_3 + 2Al = Al_2O_3 + C + 2K$.

Das rectificirte Kalium ist silberweiss und glänzend, krystallisirt octaedrisch und erscheint in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur wachsw weich. Bei 15° hat das Kalium das spec. Gew. 0.865. Es schmilzt bei 62.5° und siedet bei etwa 667°; da sein grün gefärbter Dampf alle Gefässe angreift, lässt sich dessen Dichte nicht mit Genauigkeit feststellen. Das blanke Metall geht an gewöhnlicher Luft rasch in Kalihydrat und Kaliumcarbonat über, wobei es, unterschiedlich vom Natrium, zu einem Syrup zerfliesst. Kalium zersetzt Wasser mit noch grösserer Heftigkeit als Natrium, der entwickelte Wasserstoff und das noch übrige Kalium entzünden sich bald, und letzteres verbrennt mit violetter Flamme und schliesslicher Verpuffung; der Versuch ist daher in einem Becherglase, das man mit einer Glasplatte bedeckt, auszuführen.

Nach Rubidium und Cäsium ist das Kalium das elektropositivste Metall; es zersetzt daher die meisten Oxyde bei Rothglut, z. B. das Stickoxyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, während umgekehrt das

Kaliumcarbonat bei Weissglut durch Kohle reducirt wird. Auch mit Schwefel und mit den Halogenen vereinigt das Kalium sich unter starker Wärme- und Lichtentwicklung. — Das Spectrum des Kaliums zeigt zwei besonders hervortretende Linien, deren eine im Roth, deren andere weit im Violett liegt.

Kaliumwasserstoff, K_4H_2 . Das Kalium nimmt bei 200° langsam, rascher bei 300° 126 Volume Wasserstoff auf, indem silberglänzender, krystallinischer, selbstentzündlicher Kaliumwasserstoff K_4H_2 , entsteht. Im Vacuum beginnt diese Verbindung schon bei 200° sich zu dissociiren; bei ca. 412° beträgt ihre Dissociationsspannung eine Atmosphäre.

Sauerstoffverbindungen des Kaliums.

Kaliumoxyd, K_2O . Wird noch am leichtesten erhalten, wenn man über eben geschmolzenes Kalium, ohne dasselbe weiter zu erhitzen, die gerade nöthige Menge reiner trockener Luft leitet. Auch durch Zusammenschmelzen von KOH und K. Hellgraue spröde Masse, die bei starker Rothglut schmilzt und bei noch höherer Temperatur sich verflüchtigt. Mit Wasser verbindet sich das Kaliumoxyd unter starker Erwärmung, die zum Erglühen führen kann. ($K_2O + H_2O = 2 KOH$).

Kalihydrat, Kaliumhydroxyd, Aetzkali, KOH. Wird ebenso wie Natronhydrat gewonnen, namentlich durch allmähliches Eintragen von Kalkhydrat in eine warme Lösung von Kaliumcarbonat ($CO_3K_2 + CaO_2H_2 = CO_3Ca + 2KOH$), unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, in einem eisernen oder silbernen Gefässe, Abdampfen der abgehobenen klaren Lösung und Schmelzen des Rückstandes (Aetzkali). Vollständiger noch erhält man das Kalihydrat frei von Beimengungen, wenn man Kaliumsulfat durch Barythydrat zersetzt. Seit 1890 wird sehr reines Kalihydrat (neben Chlor etc.) aus dem Stassfurter Chlorkalium durch Elektrolyse erzeugt. Die technische Gewinnung von Kalihydrat und Chlor durch Elektrolyse wässriger Lösungen von Chlorkalium wurde zuerst 1890 von der chem. Fabrik Griesheim bez. Electron, in Frankfurt, in lohnender Weise ausgeführt. Das Nähere über elektrolytische Zerlegung der Chloralkalien wurde auf S. 345 angegeben. Bisher hat jedoch erst die Zersetzung des Chlorkaliums endgiltigen Eingang in die Grossindustrie gefunden, während die Anwendung des Verfahrens auf Chlornatrium noch nicht erfolgreich mit den altbewährten Sodaprocessen concurriren konnte. Kalihydrat, KOH, bildet eine weisse, harte, faserigkrystallinische Masse, vom spec. Gew. 2.1, die beim Erhitzen ziemlich leicht schmilzt und sich bei starker Rothglut verflüchtigt. Bei Weissglut zerfällt der Dampf in Kalium, Wasserstoff und Sauerstoff. An der Luft zerfliesst das Kalihydrat sofort, indem es Wasser und Kohlendioxyd aufnimmt; es löst sich sehr leicht zu einer stark ätzenden Flüssigkeit in Wasser (Kalilauge) und Alkohol (alkoholisches Kali). Aus der conc. wässrigen Lösung setzen sich in der Kälte Tafeln $KOH + 2H_2O$ ab, die ebenfalls in den Handel gebracht werden. — Die starke Basicität des Kalihydrats sowie der Umstand, dass es fast nur lösliche Salze liefert, machen es zu einem der

meist benutzten Reagentien. Die Stärke der wässrigen Kalilauge ergibt sich aus deren specifischem Gewicht:

Specif. Gew. bei 15°	Gew.-Proc. KOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew. Proc. KOH	Specif. Gew. bei 15°	Gew. Proc. KOH
1·041	5	1·176	20	1·411	40
1·083	10	1·230	25	1·538	50
1·127	15	1·287	30	1·665	60

Kaliumtetroxyd, K_2O_4 . Entsteht durch vorsichtiges Verbrennen von Kalium in einem Sauerstoffstrom, durch welchen das zuerst über dem geschmolzenen Metall befindliche Stickstoffgas ganz allmählich verdrängt wird. Gelbes Pulver von der Farbe des Bleichromats, welches bei schwacher Rothglut schmilzt und bei Weissglut in Kaliumoxyd und Sauerstoff zerfällt. Das Kaliumsuperoxyd wirkt energisch oxydirend.

Halogenverbindungen des Kaliums.

Kaliumfluorid, KFl. Durch Neutralisation von wässrigem Fluorwasserstoff mit Kali. Zerfliessliche Würfel. Ein saures Fluorid KFl, HFl krystallisirt in quadratischen Tafeln, die erst in Glühhitze zerfallen.

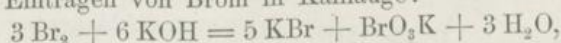
Chlorkalium, Kaliumchlorid, KCl. Verhält sich dem Chlornatrium sehr ähnlich und wurde lange mit demselben verwechselt. Es findet sich in besonders grosser Menge in Form von Doppelsalzen, z. B. als Kainit, $[SO_4K_2 + SO_4Mg + MgCl_2 + 6H_2O]$, und Carnallit, $[KCl + MgCl_2 + 6H_2O]$, in den oberen Schichten des Stassfurter Steinsalzlagers; in Kalusz tritt es auch als Sylvin KCl auf; in kleinerer Menge ist es in Pflanzenaschen, im Meerwasser und in Soolquellen enthalten (s. o.). Der Carnallit bildet das Hauptausgangsmaterial für die seit 35 Jahren aufgeblühte Kali-Industrie; seine Verarbeitung beruht darauf, dass er sich aus concentrirter Chlormagnesiumlösung unzersetzt umkrystallisiren lässt, aber durch Wasser in schwerer lösliches Chlorkalium und leichter lösliches Chlormagnesium zerlegt wird. Dementsprechend zieht man in Stassfurt den Rohcarnallit mit einer warmen wässrigen Chlormagnesiumlauge aus, die nicht mehr wie etwa 20 Proc. Chlormagnesium enthält, so dass sich beim Erkalten das Chlorkalium krystallisirt abscheidet. Bei dem Verfahren werden der anfängliche Rückstand, wie auch die Mutterlauge weiter verarbeitet. In Kalusz extrahirt man den Steinsalz haltenden Sylvin mit einer kalt gesättigten Lösung von ClK und ClNa; da sich nur ersteres in der Wärme wesentlich leichter löst, wird es fast allein aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten aus.

Chlorkalium krystallisirt in Würfeln wie Chlornatrium, hat das spec. Gew. 1·84, schmilzt bei etwa 800° und verdampft ziemlich rasch bei noch mehr erhöhter Temperatur. Chlorkalium schmeckt rein salzig und löst sich in Wasser leicht auf, in der Wärme jedoch bedeutend mehr als in der Kälte: 100 Theile Wasser lösen bei 0° = 28·5 Theile bei 100° = 57 Theile KCl, aus der wässrigen Lösung wird das Salz

durch HCl ausgefällt. In absolutem Alkohol löst sich KCl nicht. Das Chlorkalium vereinigt sich mit vielen anderen Chloriden zu Doppelsalzen etc.

Man bereitet aus Chlorkalium in grossen Mengen Kaliumcarbonat (nach einem dem Leblanc'schen Sodaprocess nachgebildeten Verfahren, sowie neuerdings auch durch Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung), welches an Stelle der früheren Pottasche zur Darstellung von Kaliglas und Kaliseife, oder auch für eine ganze Reihe von Kalisalzen (Kaliumjodid, -chlorat, -permanganat, -chromat, -alaun) benutzt wird; mit Chilisalpeter setzt sich das Chlorkalium in gewöhnlichen Kalisalzpeter (s. d.) um, welcher so gleichfalls leichter zugänglich geworden ist. Von grosser Tragweite ist ferner die Verwendung dieser Kalisalze, besonders des Kainits, als künstliche Düngemittel.

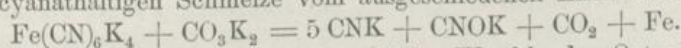
Bromkalium, KBr. Aus CO_3K_2 und 2 HBr in mehrfacher Weise, oder durch Eintragen von Brom in Kalilauge:



Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes (mit Kohlenpulver zur Reduction des Bromats). Würfel von stark salzigem Geschmack, spec. Gew. 2.41; Schmp. 720° . Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich.

Jodkalium, KJ. Kann wie das Bromid gewonnen werden. Würfel, die sich aus warmer, concentrirter Lösung undurchsichtig abscheiden, vom spec. Gew. 3.05; Schmp. 630° . 100 Theile Wasser lösen bei 0° ca. 130 Theile KJ; 100 Theile Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur 2.5 Theile KJ. Die wässrige Lösung von KJ nimmt Jod in reichlicher Menge auf, indem sich ein leicht zersetzliches, aber krystallisationsfähiges Trijodid KJ_3 bildet. Jodkalium findet, wie auch das Bromid, namentlich Verwendung zu medicinischen und photographischen Zwecken.

Cyankalium, Kaliumcyanid, CNK, entsteht durch die directe Vereinigung von Kalium mit Cyangas; ebenso beim Zusammenschmelzen von Kaliumcarbonat mit stickstoffhaltiger Kohle. Sehr rein scheidet sich das Cyankalium beim Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Kalilösung ab; etwas weniger rein ist es, wenn man Ferrocyanid bei Luftabschluss schmilzt ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 = 4 \text{CNK} + \text{FeC}_2 + \text{N}_2$) und die Schmelze mit heissem verdünnten Weingeist auszieht. Man stellt das gewöhnliche Cyankalium (nach Liebig) durch Schmelzen von 8 Theilen Ferrocyanid mit 3 Theilen Kaliumcarbonat und Abgiessen der kaliumcyanathaltigen Schmelze vom ausgeschiedenen Eisen dar:



Das sehr giftige Cyankalium bildet Würfel oder Octaeder, die sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol lösen. Bei Luftabschluss schmilzt und verflüchtigt es sich unzersetzt; beim Schmelzen an der Luft geht es in Kaliumcyanat über ($\text{CNK} + \text{O} = \text{CNOK}$); in Folge dieser Verwandtschaft zum Sauerstoff entzieht es letzteren manchen reducirbaren Körpern, wovon im Laboratorium und in der Technik mehrfach Gebrauch gemacht wird. In wässriger Lösung ist es ziemlich unbeständig und geht, besonders beim Erhitzen, bald in Ameisensaures Kali und Ammoniak über ($\text{CNK} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CHO}_2\text{K} + \text{NH}_3$). Durch

die Kohlensäure der feuchten Luft wird es zersetzt: $2 \text{KCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCN}$, und riecht daher, besonders in wässriger Lösung, stets nach Blausäure. Das Cyankalium bildet mit den meisten Schwermetallen lösliche Doppelcyanide, z. B. $\text{CNAg} \cdot \text{CNK}$, und findet daher Verwendung bei der Versilberung, Vergoldung etc., sowie auch in der Photographie zum Auswaschen der überschüssigen Silbersalze (Fixiren). Den ausgedehntesten Gebrauch macht man vom Cyankalium jedoch neuerdings bei der Extraction von Gold aus seinen Gesteinen oder aus goldarmem Sande (S. 363).

Salze des Kaliums mit Oxysäuren.

Salpeter, Kaliumnitrat, salpetersaures Kali, NO_3K . Das Kaliumnitrat (Sal petrae) bildet sich in der Natur in ähnlicher Weise wie andere Nitrate (vgl. S. 70) und erscheint, obwohl nirgends in

Fig. 150.

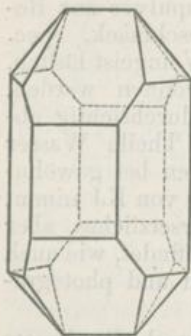
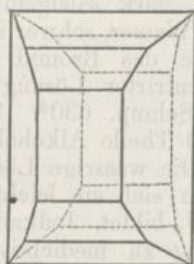
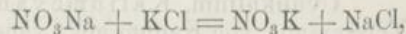


Fig. 151.



grösseren Ablagerungen, zugleich mit Calciumnitrat sehr verbreitet in der oberen Bodenschicht, namentlich in warmen Ländern. Man behandelt zur Gewinnung des Kaliumnitrats die Salpeterlauge mit Pottasche (wodurch Kalk, Magnesia etc. beseitigt werden) und dampft ein. Seit mehreren Jahren wird weitaus der meiste Salpeter dargestellt, indem man heissgesättigte Lösungen von Chilisalpeter mit einer äquivalenten Menge Chlorkalium zersetzt:



wobei der entstandene Kalisalpeter gelöst bleibt und das Chlornatrium sich fast ganz ausscheidet; aus der Lösung krystallisirt dann beim Abkühlen der in kaltem Wasser wenig lösliche Salpeter aus und wird durch Umkrystallisiren leicht chlorfrei erhalten.

Das Kaliumnitrat ist dimorph; gewöhnlich erhält man es in gestreiften, sechsseitigen Säulen des rhombischen Systems (Fig. 150, 151); erhitzt man diese rhombischen Krystalle bis in die Nähe des Schmelzpunkts, so verwandeln sie sich in ein Haufwerk kleiner Rhomboëder, die mit Natriumnitrat isomorph sind; letztere entstehen auch mitunter beim Verdunsten der Kaliumnitratlösung. Spec. Gew. 2:1, Schmp. 339° . 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 13$ Theile NO_3K , bei $100^\circ = 247$ Theile und bei 114° , wo die gesättigte Lösung siedet, sogar 327 Theile.

Bei höherer Temperatur geht der Salpeter unter Sauerstoffabgabe in Kaliumnitrit und schliesslich in Kaliumoxyd über. Derselbe dient daher als kräftiges Oxydationsmittel. Mit Kohlenpulver verpufft er beim Erhitzen: $4 \text{NO}_3\text{K} + 5 \text{C} = 2 \text{CO}_2\text{K}_2 + 3 \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2$. Ein Gemenge von Salpeter und Schwefel verbrennt gleichfalls höchst energisch: $2 \text{NO}_3\text{K} + 2 \text{S} = \text{SO}_4\text{K}_2 + \text{SO}_2 + \text{N}_2$. Das gewöhnliche schwarze

Schiess- und Sprengpulver ist ein solches explosives Gemisch, das im 14. Jahrhundert in Europa allgemeiner bekannt wurde und aus etwa 75 Proc. NO_2K , 13 Proc. C und 12 Proc. S besteht. Bei der Entzündung derselben erfolgt die Verpuffung wesentlich im Sinne der Gleichung: $2\text{NO}_2\text{K} + \text{S} + 3\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 3\text{CO}_2 + \text{N}_2$, wobei sehr grosse Gasvolumen (das tausendfache vom Volum des Pulvers) entwickelt und durch die Verbrennungswärme sehr stark ausgedehnt werden.

Der Salpeter findet auch Verwendung zur Darstellung von Schiessbaumwolle und Nitroglycerin.

Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kali, NO_2K . Durch Schmelzen von Kaliumnitrat, am leichtesten wenn man noch 2 Theile Blei zufügt, das den Sauerstoff aufnimmt. Kleine prismatische Krystalle. Zerfliesslich und in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht in absolutem Alkohol.

Kaliumhypochlorit, ClOK , ist nur in wässriger Lösung bekannt (s. S. 144); seine Bildung aus Chlor und Kalilauge oder Pottasche geht derjenigen des Kaliumchlorats vorher.

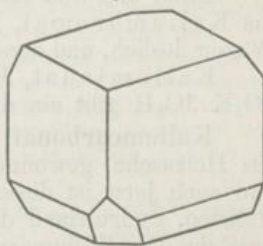
Kaliumchlorat, chlorsaures Kali, ClO_3K . Bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in warme Kalilauge und wurde bis in die neueste Zeit am vortheilhaftesten durch entsprechende Darstellung von Calciumchlorat ($\text{ClO}_3)_2\text{Ca}$ und Zersetzen desselben mit Chlorkalium gewonnen. (Alles Nähere s. Chlorsäure S. 147.)

Wo grosse Wasserkräfte oder billige Braunkohle zur Erzeugung eines elektrischen Stromes disponibel sind, kann man Kaliumchlorat auch durch elektrolytische Spaltung von gelöstem Chlorkalium gewinnen; dabei erfolgt zunächst Zerlegung des Chlorkaliums in Chlor und Kalihydrat (letzteres neben Wasserstoff aus Kalium und Wasser entstehend); das Chlor wirkt dann weiter auf die Kalilauge ein, indem zunächst Kaliumhypochlorit und sodann Kaliumchlorat gebildet werden (vgl. S. 147), unter theilweiser Regenerirung des angewandten Chlorkaliums. Man hat also die Endgleichung: $6\text{ClK} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3\text{K} + 5\text{ClK} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Es empfiehlt sich, die Elektrolyse von concentrirten Chlorkaliumlösungen bei 80° auszuführen; die Chlor liefernde Flüssigkeit um die Anode (aus Platin, Blei, Bleisuperoxyd) wird durch die, vermittelt zweckmässiger Vorrichtungen continuirlich von der Kathode zufließende Kalihydratlösung stets alkalisch gehalten; dabei erweist sich ein Zusatz von Kaliumcarbonat, zur Schonung der Elektrode, empfehlenswerth. Aus der resultirenden Anodenflüssigkeit bekommt man durch Eindampfen Kaliumchlorat, das man durch Abwaschen und Umkrystallisiren reinigt. In grossem Maasstabe wurde die Substanz auf diesem Wege zuerst seit 1891 in Vallorbes (Schweizer Jura) sowie in Savoyen fabricirt.

Das Kaliumchlorat tritt in durchsichtigen, glasglänzenden, monoclinen Tafeln (Fig. 152) auf, die bei ca. 359° schmelzen und bei nur wenig höherer Temperatur Sauerstoff (s. d.), abgeben, zu dessen Darstellung

Fig. 152.



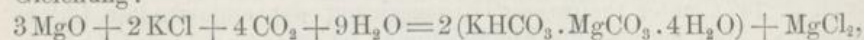
das Salz daher im Laboratorium benutzt wird. 100 Thle. Wasser lösen bei $0^\circ = 3.3$ Thle. ClO_3K , bei 104.8° (Sdp. der gesättigten Lösung) = 60 Thle. Wegen der grossen Leichtigkeit, mit welcher das Salz Sauerstoff abgibt, findet es, wie der Salpeter, besonders in der Sprengstofftechnik und Feuerwerkerei Verwendung. Man benutzt es für die Masse der Zündhütchen, phosphorfreier Streichhölzer (mit Schwefelantimon), bengalischer Flammen und anderer Feuerwerkssätze, deren Darstellung indessen grosse Vorsicht erfordert.

Kaliumperchlorat, ClO_4K , wird durch vorsichtiges Schmelzen des Chlorats gewonnen (vgl. S. 148) und krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen Prismen, die sich bei 0° in 143 Thln. Wasser lösen. Es zerfällt bei etwa 400° in Chlorkalium und Sauerstoff.

Brom und Jod bilden ganz ähnliche sauerstoffhaltige Kaliumsalze; das Kaliumbromat, BrO_3K , ist bei 0° in ca. 30, bei 100° in 2 Thln. Wasser löslich, und zersetzt sich stürmisch nach dem Schmelzen bei 350° .

Kaliumjodat, JO_3K . Schwerlösliches Salz. Saures jodsaures Kali $\text{JO}_3\text{K} \cdot \text{JO}_3\text{H}$ gibt ein durch Wasser zerlegbares Doppelsalz mit KCl.

Kaliumcarbonat, Pottasche, CO_3K_2 . Wurde früher lediglich aus Holzasche gewonnen, deren löslichen Hauptbestandtheil es bildet, und auch jetzt ist dieses noch in holzreichen Gegenden, wie in Ungarn, Galizien, Südrussland der Fall; beim Einäschern (von Buchenholz etc.) entsteht das Kaliumcarbonat aus den Kalisalzen organischer Säuren. Reich an solchen Salzen sind auch die Rübenmelasse und der Schafschweiss, welcher sich in der Wolle ansammelt; nach geeigneter Verarbeitung dieser Materialien erhält man durch Calciniren einen Rückstand, aus dem sich Kaliumcarbonat leicht ausziehen lässt. Seitdem das Stassfurter Salzlager Chlorkalium in jeder beliebigen Menge liefert, dient vorzugsweise dieses zur Darstellung von Kaliumcarbonat, welches durch ein dem Leblancprocess nachgeahmtes Verfahren gewonnen wird. Man gewinnt neuerdings aus Chlorkalium auch ein schwer lösliches Doppelsalz mit Magnesiumcarbonat, dem man das Kaliumcarbonat durch überhitztes Wasser entzieht; das Kaliummagnesiumcarbonat entsteht nach der Gleichung:



wird durch eine Magnesiumbicarbonatlösung ausgewaschen und in geschlossenen Gefässen durch Wasser bei 115° in reine Pottasche, Magnesiumcarbonat und Kohlendioxyd zerlegt. Ganz reines Kaliumcarbonat erhält man durch Glühen von reinem Weinstein in einem eisernen Tiegel, Ausziehen des kohlehaltigen Rückstands und Eindampfen; man kann auch saures oxalsaures Kali oder Kaliumbicarbonat glühen.

Das Kaliumcarbonat ist ein weisses körniges Pulver vom spec. Gew. 2.3, welches erst bei etwa 880° schmilzt. Durch Kohle wird es bei Weissglut zu Kalium reducirt. Es zerfliesst an der Luft und löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 83$ Thle. CO_3K_2 , bei $135^\circ = 205$ Thle. Aus einer concentrirten Lösung scheiden sich glasglänzende monocline Krystalle $2 \text{CO}_3\text{K}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ab, die das Wasser erst bei ca. 130° verlieren. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. — Das Kaliumcarbonat wird

benutzt zur Fabrication von Glas und Seife und für die Gewinnung zahlreicher Kaliumsalze.

Kaliumbicarbonat, CO_3KH , krystallisirt leicht in monoclinen wasserfreien Säulen, wenn man durch die Lösung des Carbonats Kohlendioxyd hindurchleitet. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 4 Theilen Wasser mit neutraler Reaction. Die Lösung verliert schon beim Kochen CO_2 und letzteres entweicht vollständig unterhalb 200° , indem neutrales Carbonat zurückbleibt.

Kaliumisocyanat, CONK. Leichter wie durch den Luftsauerstoff (s. o.) wird die Oxydation des Cyankaliums durch Braunstein oder Mennige bewirkt. Zur Darstellung schmilzt man 8 Thle. entwässertes Ferrocyankalium mit 3 Thln. geglühter Pottasche und trägt in die eben noch flüssige Masse langsam 15 Thle. Mennige ein, worauf man nochmals stärker erhitzt; die erkaltete und pulverisirte Schmelze wird dann mit kochendem 85procentigem Weingeist ausgezogen. Daraus krystallisirt das Kaliumcyanat in durchsichtigen Tafeln, die sich in kaltem Weingeist nur schwer, in Wasser leicht lösen.

Kaliumsulfocyanat, Rhodankalium, CSNK. Man trägt zur Darstellung in eine Schmelze von 2 Theilen Schwefel und 1 Thl. Pottasche nahezu 3 Thle. entwässertes Ferrocyankalium ein, erhitzt bis zum Verschwinden des letzteren, glüht hierauf stärker; die Schmelze wird mit Wasser extrahirt, mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft und das Rhodankalium aus Alkohol krystallisirt. Zerfliessliche Prismen, die sich mit 0.6 Thln. Wasser sehr stark abkühlen.

Kaliumsulfat, SO_4K_2 . Wird jetzt hauptsächlich aus Chlorkalium und Schwefelsäure, mit Salzsäure als Nebenproduct dargestellt und zum grossen Theil nach Leblanc auf Kaliumcarbonat (s. o.) weiter verarbeitet. Das schon lange bekannte Salz krystallisirt wasserfrei in farblosen, harten, rhombischen Pyramiden oder Säulen; spec. Gew. 2.64. 100 Thle. Wasser lösen bei $0^\circ = 8.5$ Thle. SO_4K_2 , bei $100^\circ = 26$ Thle. Es schmilzt bei etwa 1080° . Wird für Pottasche, Alaun und Glas benutzt.

Kaliumbisulfat, SO_4KH . Aus dem vorigen mit überschüssiger Schwefelsäure; krystallisirt bei einem Ueberschuss der letzteren in rhombischen Tafeln und zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser. Spec. Gew. 2.48. Löst sich bei 0° in ca. 3, bei 100° in 1 Thl. Wasser. Das Salz schmilzt nicht sehr hoch. — Man kennt verschiedene Doppelsalze des neutralen mit dem sauren Sulfat. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur geht das Kaliumbisulfat zuerst in Kaliumpyrosulfat $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ über, welches bei etwa 600° SO_3 abspaltet.

Kaliumsulfid, schwefligsaures Kali, $\text{SO}_3\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wird in grossen monoclinen Prismen erhalten durch Einleiten von SO_2 in Kaliumcarbonatlösung, bis kein CO_2 mehr entweicht, und Eindunsten der alkalisch reagirenden Lösung über Schwefelsäure.

Kaliumbisulfid, saures schwefligsaures Kali, SO_3KH , entsteht in farblosen Nadeln, wenn man die Lösung des vorigen Salzes oder von Kaliumcarbonat mit SO_2 sättigt und das Product durch Alkoholzusatz ausfällt. Es verliert an der Luft SO_3 .

Die Kalisalze der vom Selen und Tellur sich ableitenden Säuren gleichen den vorigen.

Die Oxy Säuren des Phosphors, Arsens, Antimons, Bors etc. geben mit Kali leicht lösliche und schwierig krystallisirende Salze, die wenig Verwendung finden.

Kaliumsilicat, Kaliwasserglas. Kaliummetasilicat, SiO_3K_2 ,

erhält man durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Kaliumcarbonat (wobei SiO_2 nur ein Aequivalent CO_2 auszutreiben vermag) als glasartige zerfliessliche Masse, aus deren wässriger Lösung die Kieselsäure schon durch die Kohlensäure der Luft in einer rasch erhärtenden Form ausgeschieden wird. Das technische Kaliwasserglas wird durch mehrstündiges Zusammenschmelzen von 3 Theilen Quarzpulver, 2 Theilen Pottasche und 0.2 Thln. Holzkohlenpulver und Herstellen einer Lösung vom spec. Gew. 1.25 gewonnen; es enthält meistens ein Tetrasilicat, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, und gleicht vollständig dem wohlfeileren Natronwasserglas.

Kaliumfluosilicat, Kieselfluorkalium, SiF_6K_2 . Scheidet sich beim Mischen von wässriger Kieselfluorwasserstoffsäure mit der Lösung eines Kaliumsalzes sofort aus als amorpher, durchscheinender Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur über 800 Thle. Wasser zur Lösung braucht. In siedendem Wasser löst er sich wesentlich leichter und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Octaedern. Durch Alkalien wird das Kieselfluorkalium zerlegt.

Schwefelverbindungen des Kaliums.

Kaliumsulfid, K_2S , wird durch starkes Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle als fleischfarbige, krystallinische Masse erhalten, die bei schwacher Rothglut zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt; an der Luft zieht dieselbe Feuchtigkeit an und löst sich in Wasser unter Erwärmung.

Kaliumsulfhydrat, KSH. Weisse Prismen, die beim Schmelzen eine schwarzrothe Flüssigkeit liefern. Zerfliesslich und auch in Alkohol löslich. Man stellt gewöhnlich die wässrige oder alkoholische Lösung durch Sättigen von Kali mit H_2S dar; dieselbe gibt leicht H_2S ab und oxydirt sich an der Luft.

Man kennt wasserlösliche Polysulfide des Kaliums mit 2, 3, 4 und 5 Schwefelatomen. Als Schwefelleber (hepar sulfuris) bezeichnet man ein Gemisch dieser Polysulfide mit Kaliumsulfat oder Kaliumthiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3\text{K}_2$), das sich beim Zusammenschmelzen (bei Luftabschluss) von Schwefel und Pottasche bildet; leberbraune oder grünliche Masse, die an der Luft zerfliesst. Die Sulfide des Kaliums haben basischen Charakter und verbinden sich mit vielen Sulfiden zu Sulfosalzen.

Von Bedeutung für den Nachweis des Kaliums, das wie das Natrium fast nur lösliche Salze bildet, ist das Kieselfluorkalium oder Kaliumsilicofluorid, SiF_6K_2 ; ferner das ähnlich zusammengesetzte Kaliumplatinchlorid, PtCl_6K_2 , ein schwerer, gelber, krystallinischer Niederschlag, der in Aetherweingeist nicht löslich ist; sehr schwer in Wasser löslich ist auch das saure weinsaure Kali oder Kaliumbitartrat $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$. Die Kaliumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme schön blauviolett; Natriumverbindungen verdecken diese Erscheinungen, die man aber auch dann beim Betrachten der Flamme mittelst Kobaltglas oder durch ein mit Indigolösung gefülltes Prisma mit einem Stich in's Rothe wieder sehr deutlich wahrnimmt. Demgemäss ist das Spectrum der Kaliumverbindungen durch eine rothe (α) und eine violette Linie (β) ausgezeichnet; ausserdem besitzt es noch eine schwache breite Linie mit der Fraunhofer'schen B des Sonnenspectrums zusammenfallend und in der Mitte ein schwaches breites continüirliches Spectrum (vgl. d. Spectraltafel). — Von Lithium und Natrium lässt sich das Kalium mit Hilfe des in Weingeist unlöslichen Kaliumplatinchlorids trennen. Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums eignen sich: Kaliumsulfat, Chlorkalium, Kaliumnitrat, Kaliumplatinchlorid.

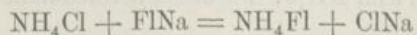
Ammoniumsalze.

Die einwerthige Gruppe (NH_4) , „Ammonium“, in ihren Functionen den Alkalimetallen, besonders dem Kalium vollkommen ähnlich, findet sich mit den Halogenen oder mit entsprechenden Säureresten zu den Ammoniumsalzen vereinigt. Diese Salze entstehen durch directe Anlagerung des Ammoniaks (s. d.) an die Halogenwasserstoffe oder Sauerstoffsäuren, sowie auch durch zahlreiche andere Processe (aus Cyanverbindungen, Nitraten etc.) und sind daher in der Atmosphäre, im Regen-, Fluss- und Meerwasser, in der Ackererde und anderwärts anzutreffen. Weit aus der grössten Menge derselben wird jetzt dargestellt, indem man das Ammoniak nach Zusatz von Kalkmilch aus dem Ammoniakwasser abdestillirt, welches bei der Leuchtgasfabrication aus Steinkohle neben den anderen Producten erhalten wird; das Uebergegangene wird mit der Säure, deren Ammoniaksalz man gewinnen will, neutralisirt und die Lösung eingeengt. Die Ammoniaksalze sind meistens in Wasser mit neutraler Reaction löslich und sämmtlich beim Erhitzen wenigstens theilweise flüchtig; manche verlieren schon beim Kochen der wässrigen Lösung Ammoniak. Mit den Kaliumsalzen zeigen die Ammoniumverbindungen die grösste Aehnlichkeit, die sich oft schon durch die isomorphe Krystallform zu erkennen gibt; schwer löslich sind, den Kaliumverbindungen ganz analog, namentlich Ammoniumplatinchlorid $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ und saures weinsaures Ammoniak $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6(\text{NH}_4)$. Dem Kalium- und Natriumamalgam lässt sich das Ammoniumamalgam zur Seite stellen, das man durch Einwirkung von wässriger Salmiaklösung auf 1procentiges Natriumamalgam leicht erhält, das aber schon bei tiefer Temperatur unter ausserordentlicher Volumvergrößerung in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt.

Die wässrige Lösung des Ammoniaks enthält dieses nicht als Ammoniumoxydhydrat, $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, welches man überhaupt nicht kennt; wohl aber existiren beständige Verbindungen, in denen die Wasserstoffatome des Ammoniums durch „Kohlenwasserstoffreste“ ersetzt sind, z. B. $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$, Tetramethyl-Ammoniumoxydhydrat. Ganz vorwiegend ist die Benutzung des Ammoniaks als Ammoniumsulfat zu landwirthschaftlichen Zwecken, als Stickstoffquelle für die Pflanzen, ausserdem braucht man die Ammoniaksalze auch noch zu mannigfachen anderen Zwecken.

Die Ammoniumverbindungen werden durch die fixen Alkalien zerlegt. Das in Freiheit gesetzte Ammoniak lässt sich bei der Verflüchtigung sehr leicht an seinen Eigenschaften erkennen; hierbei ist indessen auf die Möglichkeit einer Verwechslung mit substituirten Ammoniak (Methylamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ u. s. w.) zu achten.

Fluorammonium, Ammoniumfluorid, NH_4Fl . Wird durch Zusammenbringen der Componenten oder durch Sublimation aus einem Gemenge von Salmiak und Fluornatrium:

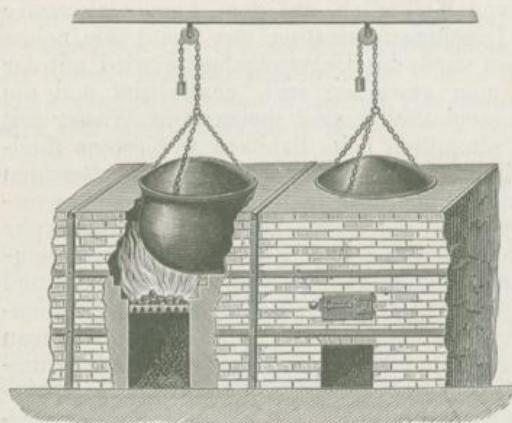


dargestellt. Es bildet leicht sublimirbare, zerfliessliche, hexagonale Prismen. Das trockene Salz kann nicht in Glasgefässen aufbewahrt werden; es dient zum Aufschliessen von Silicaten. Beim Eindampfen der wäss-

rigen Lösung entweicht Ammoniak und wenn man dieses nicht fortwährend wieder ersetzt, krystallisirt saures Salz, NH_4Fl , HFl .

Salmiak. Chlorammonium, Ammoniumchlorid, NH_4Cl . Dieses Salz wurde früher gewonnen durch Erhitzen stickstoffhaltiger thierischer Substanzen und Sättigen des sublimirten kohlensauren Ammoniaks durch Salzsäure; es diente als Ausgangsmaterial für alle Ammoniakverbindungen. Die letztere wichtige Rolle kommt jetzt dem Ammoniakwasser der Gasfabriken zu, aus dem speciell auch der Salmiak hergestellt wird, indem man das wässrige Destillat (S. 62) mit Salzsäure

Fig. 153.



sättigt; man reinigt die zur Trockne eingedampfte Substanz durch Sublimation in eisernen Kesseln mit entfernbarem Deckel (Fig. 153), wobei man sie in weissen durchscheinenden, faserig zersplitternden, zähen Massen erhält. Der rohe Salmiak lässt sich auch durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen und erscheint dann in feinen, mehr oder weniger verzerrten Octaedern und anderen Formen des regulären Systems; aus einer Harn-

stoff enthaltenden Lösung krystallisirt er in Würfeln. In Wasser löst sich der Salmiak unter beträchtlicher Wärmeabsorption; 100 Theile Wasser lösen bei $0^\circ = 28$ Theile Salmiak, bei $10^\circ = 33$ Theile, bei $100^\circ = 73$ Theile. In absolutem Alkohol ist er kaum löslich. Schon beim Kochen mit Wasser erleidet er eine geringe Zersetzung unter Verlust von Ammoniak. Beim Erhitzen sublimirt er, ohne vorherige Schmelzung: wie sich aus der Bestimmung der Dampfdichte ($= 0.89$) ergeben hat, enthält der farblose Dampf des Chlorammoniums in Folge vollständiger Dissociation ein Gemisch gleicher Moleküle NH_3 und HCl , die sich bei der Condensation wieder vereinigen. Das Chlorammonium findet Verwendung im Laboratorium, in der Färberei, zu medicinischen Zwecken, beim Löthen (da es in der Glühhitze die störenden Metalloxyde entweder reducirt oder in leicht schmelzbare Chloride verwandelt) u. s. w.

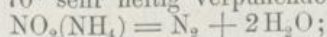
Bromammonium, NH_4Br . Weisses, zerfliessliches würfelförmiges Salz. Zersetzt sich an der Luft.

Jodammonium, NH_4J . Farblose, zerfliessliche Würfel, die leicht Jod verlieren.

Cyanammonium, $\text{NH}_4(\text{CN})$. Durch Erhitzen von Ferrocyankalium mit Chlorammonium. Leicht lösliche Würfel von alkalischer Reaction, die schon bei 36° unter Dissociation in's Sieden gerathen; sehr giftig.

Ammoniumnitrat, salpetersaures Ammoniak, $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$. Durch Sättigen von verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation. Sechseckige Säulen des rhombischen Systems, isomorph mit Kalisalpeter. In Wasser löst sich das zerfliessliche Salz unter starker Temperaturerniedrigung äusserst leicht. Es schmilzt gegen 170° und sublimirt wenig höher theilweise in Folge einer Dissociation in NO_3H und NH_3 ; die Hauptmenge zerfällt dagegen in Wasser und Stickoxydul (Darstellung desselben: $\text{NO}_3\text{NH}_4 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$); bei plötzlichem starken Erhitzen tritt dieser Zerfall sehr stürmisch ein. Das Ammoniumnitrat vereinigt sich bei tiefen Temperaturen sowohl mit NH_3 wie mit NO_3H zu leicht dissociirbaren Doppelverbindungen.

Ammoniumnitrit, salpetrigsaures Ammoniak, $\text{NO}_2(\text{NH}_4)$. Stickstoff und Wasserdampf treten unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladung zu Ammoniumnitrit zusammen: $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2(\text{NH}_4)$; das Wasser verbindet sich derart schon beim Verdunsten an der Luft spurenweise mit Stickstoff zu diesem Salz, welches auch, obwohl in geringer Menge, in der Luft enthalten ist. Durch Zersetzen von Silbernitrit mit Salmiak, Abfiltriren und Verdunsten der Lösung im Vacuum bekommt man Ammoniumnitrit als undeutlich krystallinische, durch Schlag und Erhitzen auf ca. 70° sehr heftig verpuffende Masse:



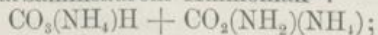
derselbe Zerfall erfolgt leicht schon in der wässrigen Lösung (Darstellung von Stickstoff, vgl. d.).

Ammoniumcarbonat, kohlenensaures Ammoniak. Existirt in mehreren Sättigungsformen.

Neutrales Salz, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Wird am einfachsten dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in die concentrirte wässrige Lösung des käuflichen, sogenannten anderthalbfach kohlen-sauren Ammoniaks. Unbeständige, nach Ammoniak riechende Krystalle, die gegen 60° in CO_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ und 2NH_3 zerfallen.

Saures Salz, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)\text{H}$. Wird krystallisirt in Guanolagern gefunden und entsteht aus dem vorigen beim Sieden an der Luft, oder auch beim Einleiten von CO_2 in die wässrige Lösung desselben; auf die eine oder andere Weise bildet es sich gleichfalls aus dem käuflichen Ammoniumcarbonat. Weisses geruchloses Krystallpulver oder harte, glänzende, rhombische Prismen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 8 Theilen Wasser lösen. Aus einer schwach erwärmten und bei Luftabschluss gesättigten Lösung lässt es sich umkrystallisiren; die Lösung verliert an der Luft CO_2 ; das trockene Salz dissociirt sich bei etwa 60° .

Gewöhnliches (sogenanntes anderthalbfach-) kohlen-saures Ammoniak (Hirschhornsalz) ist annähernd ein Gemisch von saurem Salz mit „carbaminsaurem Ammoniak“:



wurde früher durch Destillation von Knochen etc. gewonnen und wird jetzt meistens durch Sublimation von Ammoniumsulfat mit Calcium- oder Baryumcarbonat dargestellt, oder auch direct aus Ammoniakdämpfen und Kohlendioxyd. Durchscheinende, harte Krystallmasse, deren Ober-

fläche sich an der Luft unter partieller Verflüchtigung bald in das saure Salz umwandelt.

Ammoniumsulfat, schwefelsaures Ammoniak, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$. Findet sich in vulkanischen Gebieten, besonders in den Borsäurefumarolen. In Folge seiner Verwerthung zu Düngzwecken werden sehr grosse Mengen des Sulfats fabricirt, indem man das Ammoniak des Gaswassers in verdünnte Schwefelsäure leitet und zur Krystallisation eindampft. Durch Umkrystallisiren gereinigt bildet es wasserhelle rhombische Krystalle, (isomorph mit Kaliumsulfat), die sich bei 20° in ca. 1.3 Theilen Wasser, bei 100° im gleichen Gewichte Wasser lösen. In absolutem Alkohol löst es sich nicht. Das Ammoniumsulfat dient wie der Salmiak als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Aetzammoniak und Ammoniaksalzen. — Löst man es in erwärmter Schwefelsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten das saure Ammoniumsulfat, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)\text{H}$, aus.

Ammoniumphosphate. Das neutrale Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$, scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zur concentrirten Lösung des zweifach sauren Salzes in kleinen Krystallnadelchen ab, die an der Luft unter Austritt von NH_3 zunächst in einfach saures Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}$, übergehen und durch anhaltendes Kochen mit Wasser unter weiterem NH_3 -verlust zweifach saures Ammoniumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{H}_2$, bilden. Das letztere Salz krystallisirt leicht in luftbeständigen, quadratischen Prismen, wenn man Ammoniak mit Phosphorsäure bis zur beginnenden sauren Reaction versetzt und eindampft. — Saures Ammoniumnatriumphosphat, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{NaH} + 4\text{H}_2\text{O}$, (Phosphorsalz, seiner Auffindung entsprechend auch *sal urinae fixum* oder *sal microcosmicum* genannt), wird durch Auflösen von 5 Theilen gewöhnlichem Natriumphosphat und 2 Theilen $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}$ in heissem Wasser und Erkaltenlassen bereitet. Grosse, durchsichtige, monocline Krystalle, die leicht schmelzen und Natriummetaphosphat $(\text{PO}_3\text{Na})_6$ hinterlassen, weshalb man das Salz zu Löthrohrversuchen und Phosphorsalziperlen benutzt.

Ammoniumsulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, entsteht bei sehr tiefer Temperatur aus Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder beim Einleiten der Dämpfe, welche man aus Kaliumsulfid und Salmiak erhält, in eine auf -20° abgekühlte Vorlage; wasserhelle, glänzende, leicht lösliche Krystalle, die an der Luft unter NH_3 -verlust in Ammoniumsulfhydrat übergehen. Ammoniumsulfhydrat, $(\text{NH}_4)\text{SH}$, aus gleichen Raumtheilen Ammoniak und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur; scheidet sich beim Einleiten von H_2S in alkoholisches Ammoniak krystallinisch aus. Schon gegen 50° ist es ganz in NH_3 und H_2S dissociirt. Die wässrige Lösung gewinnt man durch Sättigen von Ammoniaklösung mit H_2S ; dieselbe ist frisch bereitet farblos, wird aber beim Stehen gelb, indem sich durch die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs Polysulfide bilden; dieses gelbe Schwefelammonium entsteht auch beim Auflösen von Schwefel in der farblosen Lösung des Ammoniumsulfhydrats und findet Verwendung zu analytischen Zwecken. Mehrere von den Polysulfiden des Ammoniaks lassen sich in orangegelben oder rothen Krystallen gewinnen, die sich in der Wärme zerlegen, indem Schwefel zurückbleibt.

Zu den Ammoniumsalzen stellte man die Hydrazinsalze in ein ähnliches Verhältniss, wie die Salze des zweiwerthigen Calciums zu denjenigen des einwerthigen Kaliums; demgemäss konnte man in den Salzen des Hydrazins auch die zweiwerthige „Hydrazoniumgruppe“ ($\text{NH}_3\text{—NH}_3$) annehmen. Den Kalksalzen gleichen die Hydrazinsalze in mehrfacher Hinsicht, beispielsweise durch die Schwerlöslichkeit des Hydrazinsulfats. Trotzdem gibt man neuerdings einer etwas abweichenden Auffassung (S. 67) den Vorzug, indem man das schwerlösliche Hydrazinsulfat, $\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4$, als ein saures Sulfat $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{HSO}_4$ betrachtet, welchem das leicht lösliche Sulfat, $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, als neutrales Salz entspricht.

Chemische Verwandtschaft abhängig von der Stellung im System.

Die Alkalimetalle Natrium und Kalium sind unter allen bisher besprochenen Elementen die elektropositivsten (S. 122) und verdrängen alle übrigen Metalle aus ihren salzartigen Verbindungen. Hiervon hat man bei der Entdeckung und lange auch bei der Darstellung mancher Elemente, wie Magnesium (S. 310), Beryllium (S. 308), Aluminium (S. 291), Bor (S. 286) und Silicium (S. 256) Gebrauch gemacht. Seinerseits kann aber auch das Magnesium, obwohl minder elektropositiv als Natrium und Kalium, noch mit Vortheil zur Isolirung beispielsweise des Siliciums (S. 256) oder Bors (S. 286) benutzt werden. So verdrängen im Allgemeinen die elektropositiven Elemente die minder positiven oder gar negativen, ganz im Sinne der elektrochemischen Reihe, indem das Vereinigungsbestreben (Chemische Verwandtschaft, Affinität) zweier verschiedener Atome (oder Atomgruppen) sich um so mehr geltend macht, je grösser auch die Differenz in der Stärke der Polarität dieser Atome oder Atomgruppen ist. Da nach Berzelius die elektrochemische Reihe der basischen Oxyde im Wesentlichen mit derjenigen der Elemente übereinstimmt, versteht es sich ohne Weiteres, dass Kalilauge und Natronlauge im Stande sind, die übrigen Basen aus der wässrigen Lösung ihrer Salze zu verdrängen und in der Regel als unlösliche Hydroxyde abzuscheiden.

Diese Verhältnisse sind zwar in der neueren Zeit neben anderen Problemen etwas zurückgetreten, haben aber darum von ihrer hervorragenden Bedeutung nichts eingebüsst, denn, wie bereits (S. 123) dargelegt worden ist, findet sich die elektrochemische Reihe von Berzelius, in einer freilich ganz bedeutend vervollkommenen Form, im periodischen oder natürlichen System der Elemente wieder. Nur sind in diesem letzterem nicht eine, sondern mehrere elektrochemische Reihen — die „Perioden“ — vorhanden.

Es sei hier nur noch kurz an einige praktische wichtige Fälle erinnert, in denen ein Metall ein anderes, welches in Salzform sich in wässriger Lösung befindet, zu ersetzen und auszuscheiden vermag. Genau so, wie das Zink und Eisen den Wasserstoff aus verdünnter

Schwefelsäure in Freiheit setzen (S. 21), scheiden sie auch Metalle aus ihren Lösungen ab. So wird durch Zink flockiges Zinn aus Zinnchloridlösung gefällt, indem Zinkchlorid in Lösung geht (S. 279); ein in verdünnter Bleiacetatlösung eingestellter Zinkstreifen gibt einen „Bleibaum“ (S. 280); die Ausfällung des Kupfers durch Eisen benutzt man für die Gewinnung des ersteren Metalls (S. 350); ein in eine Quecksilberlösung eingetauchtes Kupferblech überzieht sich sofort mit einer Schicht von Quecksilber (Reaction auf letzteres), u. s. f. Derart hat man für die wichtigeren Schwermetalle, in Ergänzung der Reihe S. 122, nachstehende Reihenfolge, in welcher jedes Metall durch das ihm folgende elektropositivere aus seinen Salzen (d. h. Verbindungen mit elektronegativen Atomen oder Atomgruppen) verdrängt wird: — Au, Pt, Ag, Hg, Cu, Pb, Sn, Fe, Zn +. Uebrigens kommt auch dem Wasserstoffe selbst ein Platz in dieser Reihe zu, denn es ist nachgewiesen worden, dass er unter starkem Drucke einige Edelmetalle wie Silber und Gold, aus ihren Lösungen ausfällen kann; woraus sich die vollständige Analogie der Säurehydrate mit den Salzen ergibt (über die metallische Natur des Wasserstoffs vgl. S. 407).

Für die Gewinnung des Silbers entzieht man dasselbe seinen Verbindungen durch metallisches Quecksilber, wobei flüssiges Silberamalgam entsteht; in ähnlicher Weise kann man auch beim Golde verfahren. Nach neueren Versuchen vereinigt sich unter geeigneten Bedingungen auch sonst das sich in molecularer Form ausscheidende Metall mit dem die Fällung bewirkenden zu schwarzen, mitunter krystallisirenden Legirungen; so wurden erhalten Cu_2Cd , AuCd_3 , Cu_3Sn etc. (Ber. 27, I, 630.) Aus verdünnten Silbernitratlösungen erhält man mit Zink eine Silberzinklegirung, der jedoch durch concentrirte Silberlösung oder durch Säuren das Zink entzogen wird.

Unter ganz denselben Gesichtspunkten, also aus dem grösseren Vereinigungsbestreben bei grösseren „elektrischen Differenzen,“ erklärt sich auch die Verdrängung des Jods aus Wasserstoff- oder Metallverbindungen durch Brom, und diejenigen des Broms durch Chlor etc. (vgl. das bereits S. 165 f. Gesagte). Der Unterschied ist nur der, dass bei der Metallverdrängung der positive Bestandtheil des Molecüls durch einen positiveren ersetzt wird, während bei der Halogenverdrängung der negative Bestandtheil durch einen noch negativeren Ersatz findet: im einen wie im anderen Falle kommt die grössere elektrische Differenz der Atome oder Atomgruppen zur Geltung. Ebendasselbe ist aber auch der Fall, wenn Chlor aus seiner Verbindung mit der äusserst negativen Gruppe (O_3H) in der Chlorsäure durch das positivere Brom verdrängt wird; oder wenn das Jod an die Stelle des Chlors in der Ueberchlorsäure tritt, indem das positivere Jod eine grössere Affinität zu der höchst negativen Gruppe (O_4H) besitzt als Chlor.

Ueber die Umsetzungen der Salze.

Den allgemeinen Bemerkungen über die Vorbedingungen chemischer Processe (S. 115) ist speciell für die Reactionen der Metallsalze noch Einiges beizufügen.

Glatt verlaufende Umsetzungen zweier Salze, oder eines Salzes mit einer Säure oder mit einer Base, werden in erster Linie durch die starke Affinität der verschiedenen Componenten dieser Substanzen bedingt. Mischt man beispielsweise die wässrige Lösung genau äquivalenter Mengen von Kaliumfluorid und braunem Eisenchlorid, dann erfolgt glatte Umsetzung zu Ferrifluorid und Chlorkalium: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KFl} = \text{Fe}_2\text{Fl}_6 + 6\text{KCl}$; man erkennt das nicht nur an der Farblosigkeit der resultirenden Lösung, sondern auch daran, dass sie keine der äusserst empfindlichen Eisenchloridreactionen (z. B. Rothfärbung mit Rhodankalium) mehr gibt.

Glatte Zersetzungen erfolgen besonders auch dann, wenn die physikalischen Eigenschaften eines Productes (z. B. dessen Unlöslichkeit, die indessen auch wiederum mindestens theilweise durch die Affinität seiner Bestandtheile bedingt wird) die Ausscheidung desselben aus der Reactionsmischung veranlassen. Vermischt man die concentrirten oder verdünnten Lösungen äquivalenter Mengen von Kaliumsulfat und Chlorbaryum, dann findet die vollständige Fällung des Baryums als ganz unlösliches Baryumsulfat statt: $\text{SO}_4\text{K}_2 + \text{BaCl}_2 = \text{SO}_4\text{Ba} + 2\text{KCl}$.

Sehr häufig hängt der mehr oder weniger vollständige Reactionsverlauf von den physikalischen Bedingungen des Versuchs (Druck, Temperatur), von der grösseren oder geringeren Wassermenge, die zugegen ist u. s. w., ab.

Mischt man äquivalente Mengen von gepulvertem Natriumnitrat und concentrirter Schwefelsäure und erhitzt sie, dann destillirt Salpetersäure über (S. 73) u. Natriumsulfat bleibt im Rückstand: $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{NO}_3\text{Na} = \text{SO}_4\text{Na}_2 + 2\text{NO}_3\text{H}$; für den vollständigen Umsatz ist hier die Verflüchtigung der Salpetersäure entscheidend.

Lässt man dagegen gleiche Aequivalente (in Grammen) Natronhydrat, Salpetersäurehydrat und Schwefelsäurehydrat in wässriger Lösung auf einander reagiren, dann befinden sich in dieser Lösung nebeneinander in bestimmter Menge Natriumnitrat, Natriumbisulfat, Hydrate der Schwefelsäure und Hydrate der Salpetersäure; zu demselben Endzustand gelangt man auch, wenn man von 1 Aequivalent (in Grammen) Natriumnitrat und 1 Aeq. Schwefelsäure [wobei 288 kleine cal. entbunden werden], oder von 1 Aeq. Natriumsulfat und 1 Aeq. Salpetersäure [wobei eine Wärmeabsorption von 1752 cal. im Calorimeter zu beobachten ist] ausgeht. Die genaue Kenntniss der „Wärmetönungen“ aller Vorgänge, die in einer solchen Lösung eintreten können, führt auf Grund obiger Daten zu dem Resultat, dass $\frac{2}{3}$ des Natrons sich mit der Salpetersäure, und $\frac{1}{3}$ sich mit der Schwefelsäure verbinden.

Mischt man Natriumnitrat mit einer äquivalenten Menge Chlorkalium, beide in der erforderlichen Menge heissen Wassers gelöst, dann erfolgt Umsetzung nach der Gleichung: $\text{NO}_3\text{Na} + \text{KCl} = \text{NO}_3\text{K} + \text{NaCl}$; das Chlornatrium scheidet sich fast ganz aus und aus der Mutterlauge kann man reinen Kalisalpeter gewinnen (S. 472). Bringt man aber die beiden Salze in verdünnter Lösung zusammen, dann sind in der letzteren nach Berthollet alle 4 Salze vorhanden, die nach der Gleichung bei der wechselseitigen Umsetzung in Betracht kommen können.

Die Umsetzung von Silbernitrat mit Chlorkalium: $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{KCl} = \text{NO}_3\text{K} + \text{AgCl}$, ist dagegen unter allen Umständen vollständig, weil das Chlorsilber sich stets als ganz unlöslicher Körper ausscheidet.

Eine Erklärung für den Gleichgewichtszustand von in Lösung auf einander einwirkenden Salzen bietet die Theorie von Guldberg und Waage, wonach die Kräfte je zweier einander entgegenwirkender Prozesse einander gerade gleich sein müssen. Die Kraft, mit welcher ein Process sich geltend zu machen sucht, ist proportional den gerade vorhandenen Mengen derjenigen Stoffe, deren Anwesenheit für sein Eintreten erforderlich ist, und ausserdem einer gewissen, nur von der Natur des Processes abhängigen Constanten. Aus diesen Grössen lässt sich stets eine bestimmte Gleichung für das Gleichgewicht aufstellen.

67. Rubidium.

Rb = 85.4.

Gelegentlich ihrer spectralanalytischen Untersuchungen entdeckten Bunsen und Kirchhoff 1860 im Lepidolith von Rozena in Mähren das Rubidium (rubidus = dunkelroth), dessen Anwesenheit in jenem Kaliumaluminiumsilicat, obwohl dasselbe nur 0.24 Proc. Rubidium enthält, sich bei dessen Verarbeitung durch zwei prachtvolle violette und zwei im äussersten Roth liegende Linien verräth (vgl. d. Spectraltafel).

Das Rubidium ist als Begleiter des Kaliums sehr verbreitet, obwohl es stets nur in geringen Mengen auftritt. Eine ziemlich ergiebige Quelle für Rubidiumpräparate ist neuerdings der rubidiumhaltige Stassfurter Carnallit geworden. Eine ganz scharfe Trennungsmethode des Rubidiums von dem überaus ähnlichen Kalium gibt es nicht; weil Rubidiumplatinchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{RbCl}$ noch schwerer löslich in Wasser ist, als das Kaliumplatinchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, lässt sich dieses letztere durch Auskochen mit Wasser entfernen.

Das Rubidium selbst kann durch Destillation seines verkohlten weinsauren Salzes aus einer eisernen Retorte isolirt werden, ganz so wie Kalium. Leichter erhält man es durch Glühen seines Oxydhydrats mit Aluminium ($4\text{RbOH} + \text{Al}_2 = \text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Rb}_2 + 2\text{H}_2$); oder durch Glühen von Rubidiumhydroxyd mit Magnesium ($2\text{RbOH} + 2\text{Mg} = 2\text{MgO} + 2\text{Rb} + \text{H}_2$) in einem nahtlosen Eisenrohr, dessen abgebogenes Ende in Paraffinöl eintaucht. Rubidium ist silberweiss und selbst bei starker Kälte noch sehr weich; sein spec. Gew. ist 1.52; es schmilzt bei 38.5°; sein Dampf erscheint blaugrün. An der Luft oder in trockenem Sauerstoff oxydirt es sich unverzüglich, im letzteren zu Rubidiumdioxyd RbO_2 . Auf Wasser geworfen, verbrennt es sofort mit violetter Flamme.

Rubidiumoxydhydrat, RbOH , gleicht dem Aetzkali. Rubidiumchlorid, RbCl , glasglänzende Würfel, leichter in Wärme löslich, schmelzbarer und flüchtiger als Chlorkalium. Rubidiumjodid, RbJ , vereinigt sich mit Br_2 zu RbBr_3J . Auch RbBr_3 , RbCl_4J und ähnliche Halogenverbindungen sind bekannt. Rubidiumalaun, $\text{SO}_4\text{Rb}_2 + (\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$, ist etwa sechsmal schwerer in Wasser löslich als Kalialaun, und daher gleichfalls zur Trennung der beiden Alkalimetalle geeignet.

68. Cäsium.

Cs = 133.

Das Cäsium, wie das Rubidium ein vollständiges Analogon des Kaliums und das elektropositivste aller Elemente, wurde von Bunsen und Kirchhoff 1860 mit Hilfe der Spectralanalyse als das erste Glied in der langen Reihe von Grundstoffen aufgefunden, deren Kenntniss die Chemie dieser weitreichendsten unter allen Forschungsmethoden verdankt. Die Mutterlauge der Dürkheimer Salzsoole enthielt ein Alkalisalz, dessen in der Flamme sich verflüchtigende Dämpfe im Spectralapparat zwei bis dahin noch unbekannte, ausgezeichnet blaue Linien erkennen liessen (vgl. d. Spectraltafel). Das neue Alkalimetall, welches diese Erscheinung bewirkte, erhielt den Namen Cäsium (von cäsus = himmelblau). Auch das Cäsium tritt zugleich mit den anderen Alkalien in grosser Verbreitung auf, findet sich aber fast immer nur in sehr kleinen Mengen. Seine Trennung vom Kalium beruht, ganz so wie diejenige des Rubidiums, auf der grossen Schwerlöslichkeit des Cäsiumplatinchlorids, $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{CsCl}$, dem man durch Auskochen mit Wasser das leichter lösliche Kaliumdoppelsalz vollständig entziehen kann.

Häufig tritt dann der Fall ein, dass ein Gemenge von Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid zurückbleibt; man erhitzt dasselbe im Wasserstoffstrom und trennt Rubidium- und Cäsiumchlorid mit Wasser vom reducirten metallischen Platin; die beiden seltenen Alkalimetalle lassen sich nun von einander scheiden, nachdem man sie in weinsaure Salze übergeführt hat, da das saure weinsaure Rubidium in Wasser viel schwerer löslich ist als das Cäsiumsalz. Die Trennung lässt sich auch mit Hilfe der Alaune bewerkstelligen, da der überhaupt sehr schwer lösliche Cäsiumalaun in einer concentrirten, kalten Lösung von Rubidiumalaun sich gar nicht löst. Ein sehr seltenes Mineral der Insel Elba, der Pollux, enthält 34 Proc. Cäsiumoxyd.

Das metallische Cäsium ist äusserst schwierig zu isoliren; es wurde durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Cäsiumcyanid und Baryumcyanid als silberweisses, sehr weiches Metall erhalten. Es schmilzt bei $26-27^\circ$, siedet bereits bei 270° , hat bei 15° das spec. Gew. 1.88 und entzündet sich an der Luft sehr rasch.

Das Cäsiumoxydhydrat, CsOH , ist eine sehr starke Base. Cäsiumchlorid, CsCl , bildet zerfliessliche Würfel. Cäsiumalaun, $\text{SO}_4\text{Cs}_2 + (\text{SO}_4)_2\text{Al}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser noch etwa 22mal schwerer löslich als Kalialaun.

Für diejenigen Elemente, deren chemisches Verhalten übereinstimmt und die auch im periodischen System eine benachbarte Stellung einnehmen, beobachtet man ähnliche, oder doch in analoger Richtung sich ändernde Spectren (vgl. d. Spectraltafel). Bei Kalium, Rubidium und Cäsium ist zunächst ein continuirliches Spectrum vorhanden; am rothen und am blauen Ende treten für diese drei Elemente die charakteristischen Linien auf; mit wachsendem Atomgewicht wird das continuirliche Spec-

trum unbedeutender und rücken zugleich die rechts befindlichen, besonders hervorragenden Linien mehr nach der Mitte. Entsprechendes nimmt man auch in der Gruppe des Calciums, Strontiums und Baryums, sowie in derjenigen des Galliums, Indiums und Thalliums wahr, wo die besonders ausgezeichneten Linien nach der Mitte des Spectrums gehen. Nachdem die Spectralanalyse schon die werthvollsten Aufschlüsse über die einheitliche Zusammensetzung des Weltalls geliefert hat, weist sie derart auch auf die Einheit der Materie überhaupt hin, im Einklang mit den zahlreichen Problemen, welche das periodische System aufstellt — Probleme, deren Lösung in näherer oder fernerer Zukunft der chemischen Disciplin stets wachsende Bedeutung verschaffen, zugleich aber auch dieselbe mit ihrer Schwesterwissenschaft, der Physik, wiederum vereinigen wird.

Alphabetisches Sachregister.

A.

- Absorptionsröhren S. 55.
Absorptionsspectren 329.
Acetylen 104.
Acetylenflamme 111.
Achat 259.
Ackererde 265, 298.
Activer Sauerstoff 15.
Aequivalentengesetz 82.
Aequivalenz 230.
Aethan 103.
Aethyläther 103.
Aethylalkohol 103.
Aethylen 104.
Aetzkali 469.
Aetznatron 335, 342.
Affinität 481.
Aggregatzustände 2, 31.
Alabaster 453.
Alaun 297.
Alaunerde 290, 292.
— -schiefer 297.
— -stein 290, 297.
Alfénide 396.
Algarotpulver 249.
Alkalien 334, 469.
Alkalimetalle 334 ff., 466.
Alkalimetrie 337.
Alkalische Erden 446 ff.
Alkalische Wasser 38.
Alkohol 103.
Allotropische Modification 15, 92.
Alumen 290.
Aluminate 294.
Aluminium 290 ff.
— — -bromid 296.
— — -bronze 292, 353.
— — -carbid 300.
— — -chlorid 295.
— — -fluorid 295.
— — -gruppe 307.
— — -jodid 296.
— — -oxyd 292.
— — -oxydhydrat 293.
Aluminiumphosphat 298.
— — -silicate 298.
— — -sulfat 296.
— — -sulfid 300.
Alunit 290.
Amalgamation des Goldes 363.
Amalgamation des Silbers 358.
Amalgame 318, 320, 352.
Amethyst 258.
Amidosulfonsäure 194.
Ammoniak 61 ff.
Ammoniaksodaprocess 136, 344 ff.
— — -amalgam 320.
Ammoniumalaun 297.
— — -bromid 478.
— — -carbonat 479.
— — -chlorid 478.
— — -cyanid 478.
— — -fluorid 477.
— — -jodid 478.
— — -magnesiumphosphat 312.
— — -nitrat 479.
— — -nitrit 479.
— — -phosphate 480.
— — -salze 66, 477.
— — -sulfat 480.
— — -sulfide 480.
Analyse 55, 173, 265.
Anatas 439.
Andalusit 263, 298.
Anglesit 286.
Anhydrit 167.
Anion 27.
Anode 27.
Anorganische Chemie 9.
Anthracit 94.
Antichlor 191, 344, 347.
Antimon 244 ff.
— -blüthe 245, 246.
— -butter 248.
— -flecken 246.
— -glanz 166, 249.
Antimonige Säure 247.
Antimonnickel 398.
Antimonoxychlorid 249.

- Antimonoxyd 245, 246.
 — -pentachlorid 249.
 — -pentafluorid 248.
 — -pentajodid 249.
 — -pentasulfid 250.
 — -säure 247.
 — -säureanhydrid 247.
 — -silber 246.
 — -spiegel 246.
 — -tetroxyd 248.
 — -tribromid 249.
 — -trichlorid 248.
 — -trifluorid 248.
 — -trijodid 249.
 — -trisulfid 249.
 — -wasserstoffgas 245.
 Antimonyoxydhydrat 247.
 Antozon 17.
 Apatit 216.
 Apparat von Carré 65.
 — „ Doebereiner 410.
 — „ Kipp 22.
 — „ Marsh 239.
 — „ Natterer 99.
 Argentan 396.
 Argon 52.
 Argyrodyt 271.
 Arragonit 455.
 Arsen 237 ff.
 Arsenbromid 243.
 — -disulfid 243.
 — -eisen 237, 394.
 — -flecken 239.
 — -fluoride 242.
 Arseniate 242.
 Arsenige Säure 241.
 Arsenigsäureanhydrid 240.
 Arsenik 237.
 Arsenikblüthe 240.
 Arsenite 241.
 Arsenjodide 243.
 — -kies 237, 394.
 — -nickel 237, 398.
 — -nickelglanz 398.
 Arsenolith 240.
 Arsenoxyde 240.
 — -pentasulfid 244.
 — -säure 242.
 — -säureanhydrid 241.
 — -spiegel 239.
 — -sulfide 243.
 — -trichlorid 243.
 — -trioxyd 240.
 — -trisulfid 243.
 — -wasserstoff, fester 240.
 — -wasserstoffgas 238.
 — -zink 238.
 Arsin 238.
 Asbest 310.
 Atmosphäre 35, 48.
 Atmosphärische Luft 10, 46 ff.
- Atmosphärische Luft, Bestandtheile 48.
 — — Gewichtszusammensetzung 51.
 — — Volumzusammensetzung 49.
 Atome 7, 80.
 Atomgewichte 7, 83, 129.
 Atomgewichtsbestimmung 89.
 Atomigkeit s. Valenz 116.
 Atomistische Hypothese 83.
 — Theorie 80 f.
 — Verbindungen 119.
 Atomsymbole 7, 9.
 — -volume 124 f.
 — -wärme 91.
 Auerbrenner 441.
 Auflösungen 368.
 Aufschliessung 369.
 Augit 264.
 Aurate 365.
 Auringment 237, 243.
 Avogadro'sches Gesetz 86.
 Azimid 68.
 Azote 44.
- B.**
- Barometer 48.
 Baryhydrat 464.
 — -wasser 464.
 Baryum 463.
 Baryumchlorid 465.
 — -ferrat 387.
 — -hyponitrit 80.
 — -nitrat 465.
 — -oxyd 464.
 — -silicofluorid s. Kieselfluorbaryum 267.
 — -sulfat 186, 465.
 — -sulfid 466.
 — -superoxyd 42, 464.
 Basen 17, 231.
 Basicität der Säuren 230.
 Bauxit 290, 293.
 Bergkrystall 258.
 Berliner Blau 390.
 Beryll 308.
 Beryllerde 309.
 Beryllium 308 f.
 — -carbid 309.
 — -chlorid 309.
 Bessemerprocess 383.
 Bismuth s. Wismuth 250.
 Bitterde s. Magnesia 311.
 Bittersalz 167, 309, 312.
 Bitterwasser 38.
 Blausäure 105.
 Blei 280 ff.
 — -arseniat 284.
 — -baum 280.
 — -bromid 283.
 — -carbonat 284.
 Bleichen 144.
 Bleichkalk 144.

Bleichlorid 283.
 — -chlorit 147.
 — -chromat 428.
 — -dioxyd 282.
 — -fluorid 283.
 — -glätte 281.
 — -glanz 166, 280, 284.
 — -glas 459.
 — -jodid 283.
 — -kammerkrystalle 193.
 — -kammerprocess 182.
 — -nitrat 283.
 — -nitritsalze 284.
 — -oxyd 281.
 — -oxydhydrat 281.
 — -oxydul 281.
 — -phosphat 284.
 — -saures Natron 282.
 — -säure 282.
 — -suboxyd 281.
 — -sulfat 186, 284.
 — -sulfid 284.
 — -superoxyd 282.
 — -tetrachlorid 283.
 — -vitriol 284.
 — -weiss 284.
 Blutkohle 94.
 Blutlaugensalz, gelbes 389.
 Blutlaugensalz, rothes 390.
 Bor 286 ff.
 Boracit 286.
 Borate 287.
 Borax 286, 288, 348.
 Borbromid 289.
 — -carbid 289.
 — -chlorid 289.
 — -fluorid 288.
 — -fluorwasserstoff 289.
 — -jodid 289.
 Borocalcit 286.
 Borphosphid 289.
 — -säure 287.
 — -stickstoff 289.
 — -trioxyd 288.
 — -wasserstoff 287.
 Brauneisenstein 377, 386.
 Braunit 413, 414.
 Braunkohle 94.
 Braunstein 11, 413, 415.
 Britanniametall 352.
 Brom 152 ff.
 Bromate 156.
 Bromhydrat 153.
 Bromide 156.
 Bromjod 164.
 — -kohlenstoff 156.
 — -metalle s. d. betr. Metalle.
 — -natrium 339.
 Bromoform 156.
 Brom, Oxyde des, 156.
 Bromsäure 156.

Bromschwefel 199.
 — -silber 360.
 — -stickstoff 156.
 — -wasserstoff 154.
 Bronze 352.
 Brookit 439.
 Bunsenbrenner 108.
 Bunsenit 396.
 Buntkupfererz 349, 356.

C.

Cadmium 317 f.
 Caesium 485.
 — -alaun 297.
 Calaverit 363.
 Calcaronen 167.
 Calcium 448.
 — -carbid 460.
 — -carbonat 455.
 — -chlorid 452.
 — -dioxyd 451.
 — -fluorid 452.
 — -nitrat 454.
 — -oxyd s. Kalk 449.
 — -phosphate 216, 454.
 — -phosphid 460.
 — -silicat 456.
 — -sulfat 186, 453.
 — -sulfide 459.
 — -sulfid 453.
 Calomel 321.
 Calorie 3, 38.
 Calorimeter 39.
 Caput mortuum 187.
 Carbide 104.
 Carbonate 97, 102; s. d. Metalle.
 Carbonylchlorid 151.
 — -sulfid 197.
 Carborundum 269.
 Carnallit 310, 311, 468.
 Carré, Apparat von, 65.
 Cement 451.
 Cerium 442.
 Cerit 442.
 Chalcedon 259.
 Chamotte 299.
 Chamaeleon 419.
 Chanceverfahren 168, 183, 343.
 Chemie 3.
 Chemische Gleichungen 8.
 — — Verbindungen 7, 82.
 — — Verwandtschaft 481.
 Chilisalpeter 69, 333, 339.
 Chlor 134 ff.
 Chlorammonium 478.
 — -anhydride 143.
 Chlorate 147; s. d. Metalle.
 Chlorbrom 156.
 — -chromsäure 425.
 — -hydrat 137.

Chloride 138, 142; s. d. Metalle.
 Chlorige Säure 146.
 Chlorjod 163.
 — -kalk 144.
 — -knallgas 140.
 — -kohlenstoff 151.
 — -metalle s. d. betr. Metalle.
 Chlormonoxyd 143.
 — -natrium 333, 337.
 Chloroform 151.
 Chlor, Oxyde des, 143.
 Chlorperoxyd 145.
 — -phosphor 232.
 — -säure 147.
 — -saures Kali 147, 473.
 — -schwefel 198.
 — -selen 201.
 — -silber 360.
 — -silberammoniak 63.
 — -stickstoff 149.
 — -sulfonsäure 196.
 — -tellur 203.
 — -thionyl 195.
 — -wasser 137.
 — -wasserstoff 139 ff.
 — -wasserstoffhydrate 142.
 — -wasserstoffsäure 142.
 — -zink 316.
 Chrom 422 ff.
 Chromalaun 426.
 Chromate 426.
 Chromchlorid 425.
 — -chlorür 425.
 — -eisenstein 422, 426.
 — -gruppe 421.
 Chromite 426.
 Chromoxychlorid 425.
 — -oxyd 423.
 — -oxydhydrat 423.
 — -oxydsalze 426.
 — -oxydul 423.
 — -oxydulsalze 425.
 — -säure 424.
 — -säureanhydrid 424.
 — -silicid 428.
 — -stahl 385.
 — -sulfat 426.
 — -sulfid 428.
 — -trioxyd 424.
 Chrysoberyll 294, 308.
 Claudetit 237, 241.
 Coaks 94.
 Coelestin 462.
 Colcothar 386.
 Colloide 261.
 Constitutionsformeln 118.
 — — der Chlorsäuren 149.
 — — „ Kieselsäuren 262.
 — — „ Phosphorsäuren 227.
 — — „ Polythionsäuren 192.
 — — „ Schwefelsäuren 189.

Constitutionswasser 263.
 Crookesit 304.
 Cuprerverbindungen 354.
 Cuproverbindungen 353.
 Cyan 106.
 Cyangas 106.
 Cyankalium s. Kaliumcyanid 471.
 — -metalle; s. d. Metalle.
 — -säure 106.
 — -silber 361.
 — -verbindungen 105.
 — -wasserstoff 105.

D.

Dampfdichte od. Gasdichte 87.
 Davy's Sicherheitslampe 112.
 Deaconprocess 136.
 Decipium 129, 445.
 Dialyse 261, 295.
 Diamant 92.
 Diamid 67.
 Diaspor 290, 294.
 Dichrokokaltchlorid 402.
 Didym 437.
 Diffusion 24, 261.
 Dihydroxylsulfonsäure 195.
 Dimorphismus 215.
 Dioptas 356.
 Dischwefelsäure 187.
 Dissociation 75, 113 ff.
 Disthen 263, 298.
 Disulfurylchlorid 196.
 Dithionsäure 192.
 Döbereiners Feuerzeug 410.
 Dolomit 310, 313, 448.
 Doppelchloride 322.
 Doppelsalze 231, 311.
 Dreifachchlorjod 164.
 Drummonds Kalklicht 41, 450.
 Dualistische Theorie 123.

E.

Eau de Javelle 144.
 Eis 33.
 Eisen 377 ff.
 Eisenbromür 389.
 — -carbid 394.
 — -chlorid 388.
 — -chlorür 388.
 — -cyanverb. s. Ferricyanverb. 389.
 — -glanz 377, 386.
 — -gruppe 376.
 — -jodür 389.
 — -kies 166.
 — -metallurgie 379.
 — -oxyd 386.
 — -oxydhydrat 386.
 — -oxydul 385.
 — -oxydulhydrat 385.

- Eisenoxyduloxyd 386.
 — -salze s. a. Ferro- und Ferrisalze 387.
 — -säure 387.
 — -silicate 393.
 — -silicid 394.
 — -spinel 294.
 — -sulfide 393.
 — -vitriol 391.
 — -wasser 38.
 Eisfabrication 65.
 Elektrische Schmelzöfen 270.
 Elektrochemische Theorie 122.
 Elektroden 27.
 Elektrolyse 26, 136, 147, 292, 350, 364,
 427, 469, 473.
 — der Salze 374.
 Elektrolyte 372.
 Elemente 7, 9.
 — Anordnung der, 130.
 — periodisches System der, 8, 84, 116.
 Emissionsspectren 328.
 Endothermische Verbindungen 115, 161.
 Energie 3.
 Entzündungstemperatur 112.
 Erbium 438.
 Erdalkalimetalle 308 ff; 446.
 Erdmetalle 286 ff; 444.
 Erde (Ackererde) 298.
 Erdrinde 265.
 Erhaltung der Energie 3.
 — des Stoffes 6.
 Erstarrungspunkts-Erniedrigung 370.
 Erze 377.
 Essigsäure 104.
 Eudiometer 49, 55.
 Euklas 308.
 Euxenit 445.
 Exothermische Verbindungen 114, 161.
 Experimentalchemie 5.
 Explosion 150.
 Exsiccator 185.
- F.**
- Fahlerz s. Schwarzgültigerz 357.
 Fayence 299.
 Feldspath 213, 264.
 Felsitporphyr 264.
 Ferribromid 389.
 — -chlorid 388.
 — -cyankalium 390.
 — -cyanverbindungen 389 f.
 — -cyanwasserstoff 391.
 — -fluorid 388.
 — -nitrat 391.
 — -phosphat 393.
 — -salze 387.
 — -sulfat 392.
 Ferrobromid 389.
 — -carbonat 391.
 — -chlorid 388.
- Ferrochrom 427.
 — -cyankalium 389.
 — -cyanverbindungen 389 f.
 — -cyanwasserstoff 390.
 — -fluorid 388.
 — -jodid 389.
 — -mangan 414.
 — -nitrat 391.
 — -phosphat 392.
 — -salze 387.
 — -sulfat 391.
 Feuerstein 259.
 Flamme 106 ff.
 Flammentemperatur 100 ff.
 Flammen, umgekehrte 109.
 Flintglas 459.
 Fluor 131 ff.
 Fluoride 133.
 Fluorit 452.
 Fluorcalcium 131, 452.
 — -jod 163.
 — -phosphor 232.
 — -silicium 266.
 — -stickstoff 134.
 — -wasserstoff 132.
 Fluostannate 277.
 Flusseisen 380, 384.
 — -säure 131.
 — -spath 131, 452.
 — -stahl 380, 384.
 Franklinit 387.
 Frischprocess 383.
 Fraunhofersche Linien 329.
- G.**
- Gadolinit 444.
 Gahnit 294.
 Gallium 301 ff.
 Galmei 314.
 Galvanoplastik 351.
 Garnierit 395.
 Gasanalyse 54.
 Gasdichten 87.
 Gase, Absorption der, 373.
 — Diffusion der, 24.
 — kritische Temperatur der, 57.
 — Messen der, 54.
 — Verflüssigung der, 57.
 — Volumengesetz für, 85.
 Gasentwicklungsapparate 21, 172.
 Gasglühlicht 107, 441.
 Gaskohle 94.
 Gasometer 13.
 Gaylussacethurm 181.
 Gebirgsarten 264.
 Gelbbleierz 280, 429.
 Gelbeisenstein 386.
 Generatorgas 96.
 Germanium 271 ff.
 — -chlorid 273.

Germaniumdioxid 273.
 — -fluorid 273.
 — -fluorwasserstoff 273.
 — -sulfid 273.
 Gesetz der multiplen Proportionen 82.
 — von Avogadro 86.
 — „ Boyle u. Mariotte 54.
 — „ Dulong und Petit 90.
 — „ der Erhaltung der Energie 3.
 — „ der Erhaltung des Stoffs 6.
 — „ Gay-Lussac 54.
 — „ Henry-Dalton 101.
 Gesteine 264.
 Gewichtsbestimmung 265.
 Glanzkobalt s. Kobaltglanz 399.
 Glas 456.
 Glasur 299.
 Glaubersatz 346.
 Glimmer 264.
 Glimmerschiefer 264.
 Glockenbronze 353.
 Gloverthurm 182.
 Glycinerde 308.
 Gneiss 264.
 Gold 363 ff.
 Goldcyanidverfahren 363.
 Goldmünzen 365.
 — -purpur 366.
 — -säure 365.
 — -schwefel 250.
 — -verbindungen 365.
 Gradirprocess 338.
 Granit 264.
 Graphit 92, 93, 429.
 Graphittiegel 299.
 Grauspiessglanzerz 244, 249.
 Greenockit 318.
 Grubengas 103.
 Grünbleierz 216.
 Grundstoffe, chemische, 7.
 Guignet's Grün 424.
 Gusseisen 379.
 Gussstahl 380 f.
 Gyps 166, 453.

H.

Halogene 131.
 Hammerschlag 378.
 Hartblei s. Letternmetall 281.
 Härtungskohle 380.
 Hauerit 420.
 Hausmannit 414.
 Helium 53.
 Hepar s. Schwefelleber 476.
 Hessische Tiegel 299.
 Höllestein 362.
 Hochofenprocess 381 ff.
 Holmium 129.
 Holzkohle 94.
 Hornblende 213, 264.

Hornsilber 357.
 Hyacinth 441.
 Hydrargillit 290, 293.
 Hydraulischer Mörtel 451.
 Hydrate 18, 369, 373.
 Hydrazin 67.
 Hydrazinhydrat 67.
 Hydrogenium 19, 407.
 Hydrolytische Spaltung 370, 373.
 Hydroschweflige Säure 179.
 Hydroxyde s. Oxyhydrate 18.
 Hydroxylamin 66, 195.
 Hydroxylaminsulfonsäuren 195.
 Hyper = Super = Ueber.
 Hypo = Sub = Unter.
 Hypobromite 156.
 — -chlorite 143.
 — -phosphite 225.
 — -sulfite 191.

I.

Imidosulfonsäure 194.
 Indium 302 ff.
 Iridium 406.
 Isomerie 189.
 Isomorphismus 91, 214.

J.

Jod 157 ff.
 Jodate 163.
 Jodide 161.
 Jodkohlenstoff 164.
 — -monobromid 164.
 — -monochlorid 163.
 Jod, Oxyde des, 161.
 Jodpentafluorid 163.
 — -pentoxyd 162.
 — -phosphonium 222.
 — -phosphor 234.
 — -silber 360.
 — -säure 162.
 — -säureanhydrid 162.
 — -stickstoff 164.
 — -trichlorid 164.
 — -wasserstoff 159.
 Jonen 27, 372.

K.

Kaïnit 312.
 Kakodylverbindungen 240.
 Kalait 298.
 Kalialaun 297.
 — -feldspath 264, 290.
 — -glimmer 264.
 — -hydrat 469.
 — -lauge 469.
 — -salpeter 472.
 Kalium 467.

- Kaliumaluminat 294.
 — -bicarbonat 475.
 — -bichromat 427.
 — -bisulfat 475.
 — -bisulfit 475.
 — -bromid 471.
 — -carbonat 474.
 — -chlorat 147, 473.
 — -chlorid 470.
 — -chlorit 146.
 — -chromat 428.
 — -cyanat 475.
 — -cyanid 471.
 — -ferrat 387.
 — -fluorid 470.
 — -fluosilicat 476.
 — -hydroxyd 469.
 — -jodat 474.
 — -jodid 471.
 — -nitrat 472.
 — -nitrit 473.
 — -oxyde 469.
 — -oxydhydrat 469.
 — -perchlorat 148, 474.
 — -permanganat 420.
 — -silicat 475.
 — -stannat 276.
 — -sulfat 475.
 — -sulfide 476.
 — -sultit 475.
 — -sulfostannat 279.
 — -tetroxyd 470.
 — -wasserstoff 469.
 — -zinnfluorid 277.
 Kalk 449.
 — -hydrat 450.
 — -salpeter 454.
 — -sinter 448.
 — -spath 450.
 — -stein 448.
 — -wasser 451.
 Kältemischungen 369.
 Kammersäure 182.
 Kanonenmetall 353.
 Kaolin 263, 264, 290, 298.
 Karnallit s. Carnallit 310, 468.
 Katalytische Wirkung 43.
 Kathode 27.
 Kation 27.
 Kelp 157.
 Keramohalit 297.
 Kermes 249.
 Kesselsteinbildung 37.
 Kieselerde 256.
 — -fluorbaryum 267.
 — -fluorkalium 267.
 — -fluorwasserstoff 266.
 — -säure 260.
 — -säureanhydrid 258.
 — -zinkerz 314.
 Kieserit 167, 310, 312.
 Knallgas 27, 28.
 — -gebläse 40.
 Knallgold 365.
 Knallsilber 360.
 Knochenkohle 94.
 Kobalt 399 f.
 Kobaltaminverbindungen 401.
 — -glanz 237, 399, 402.
 — -monosulfid 402.
 — -oxyd 400.
 — -oxydul 400.
 — -sulfat 401.
 — -verbindungen 400.
 Kochsalz 333, 337.
 Königswasser 73, 150.
 Kohle, amorphe, 94.
 Kohlendioxyd 50, 96 f.
 — -disulfid 196.
 — -dunst 95.
 — -oxychlorid 151.
 — -oxyd 94.
 — -oxydeisen 394.
 — -oxydnickel 398.
 — -oxysulfid 197.
 — -säure 97.
 — säureanhydrid 96.
 Kohlenstoff 92 ff.
 — -calcium 460.
 — -chloride 151.
 — -gruppe 285.
 — -silicium 269.
 — -sulfochlorid 199.
 Kohlenwasserstoffe 102.
 Korund 290.
 Kreide 448.
 Kritische Temperatur 57.
 Kritischer Druck 57.
 Kryolith 131, 290, 293, 295, 333.
 Krystallformen fester Körper 205 ff.
 Krystalloide 261.
 Krystalloptik 215.
 — -soda 342.
 — -wasser 263, 369.
 Kupfer 349 ff.
 — -bromide 355.
 — -carbonat 355.
 — -chlorid 354.
 — -chlorür 354.
 — -cyanide 355.
 — -fluoride 355.
 — -glanz 349, 356.
 — -jodid 355.
 — -kies 166, 349, 356, 393.
 — -lasur 349, 356.
 — -legirungen 351, 352.
 — -nickel 395.
 — -nitrat 355.
 — -oxyd 354.
 — -oxyde 353.
 — -oxydul 353.
 — -phosphid 357.

Kupfersilberglanz 357.
 — -silicat 356.
 — -stein 350.
 — -sulfat 356.
 — -sulfide 356.
 — -vitriol 356.
 — -wasserstoff 351.

L.

Lanthan 445.
 Lapis s. Silbernitrat 362.
 Lapis lazuli 299.
 Lasurstein 299.
 Leblancsodaprocess 140, 144, 168, 340 ff.
 Legirungen 351, 359.
 Lepidolith 331.
 Letternmetall 281.
 Leucit 264.
 Linde'sche Maschine 59.
 Lithionglimmer s. Lepidolith.
 Lithium 331 f.
 — -carbid 333.
 — -hydrid 332.
 Lösungen 368 ff.
 — — , gesättigte 368.
 — — , übersättigte 346, 368.
 — — , ungesättigte 368.
 Luft, atmosphärische 46 ff.
 — , flüssige 12, 59.
 Lunge, Plattenthurm 183, 341.
 Lustgas 79.
 Luteokobaltchlorid 402.

M.

Maassanalyse 337.
 Magisterium Bismuthi 254.
 Magnesia 311.
 Magnesia alba 311, 313.
 Magnesit 310, 313.
 Magnesium 309 ff.
 — -bromid 311.
 — -carbonate 313.
 — -chlorid 309, 311.
 — -fluorid 311.
 — -gruppe 324.
 — -jodid 311.
 — -nitrid 314.
 — -oxyd 311.
 — -oxydhydrat 311.
 — -phosphate 312.
 — -phosphid 314.
 — -sulfat 312.
 — -sulfid 313.
 Magneteisenerz 377, 386.
 Magnoferrit 387.
 Majolica 299.
 Malachit 349, 355.
 Mangan 413 ff.
 Manganate 416, 419.

Mangancarbid 420.
 Manganchloride 417.
 — -dioxydsalze 415.
 — -fluoride 416.
 — -gruppe 412.
 Manganisalze 418.
 Manganit 414.
 Manganite 418.
 Mangankies 413.
 Manganosalze 417.
 Manganosit 414.
 Manganoxyde 414.
 — -oxydulhydrat 414.
 — -säure 416.
 — -spath 413, 417.
 — -sulfide 420.
 — -superoxyd 11, 415.
 Markasit 393.
 Marmor 448.
 Marsh, Apparat von, 239.
 Massicot 281.
 Mechanik 1.
 Mechanisches Gemenge 4.
 Meerschäum 310.
 Meerwasser 38, 265, 338.
 Mennige 281.
 Mercurverbindungen 321 ff.
 Mercurverbindungen 321 ff.
 Mergelgesteine 448.
 Messing 314, 353.
 Metaborsäure 288.
 Metakieselsäure 260.
 Metallcarbid 104.
 Metalle 10.
 Metalloide 10.
 Metalloxyde 18.
 Metallsulfide 173.
 Metantimonige Säure 247.
 Metaphosphorsäure 229.
 Metarsensäure 242.
 Metazinnsäure 277.
 Methan 103.
 Mineralwasser 37.
 Misspikkel 394.
 Mörtel 451.
 Molecüle 7, 84.
 Moleculeannäherung 115.
 Molecüle der Elemente 7, 85.
 Moleculargewicht 8.
 Moleculargewichtsbestimmung 87.
 Molecularverbindungen 119.
 Molybdän 429 f.
 Molybdänlanz 429, 430.
 Molybdate 430.
 Multiple Proportionen 82.
 Musivgold 297.

N.

Natrium 333 ff.
 — -alaun 297.

Natriumaluminat 294.
 — -aluminiumchlorid 296.
 — -amalgam 320.
 — -bicarbonat 344.
 — -bisulfat 346.
 — -bisulfit 346.
 — -borate 288, 348.
 — -carbonat 340.
 — -chlorid 337.
 — -chromat 427.
 — -chromit 426 f.
 — -gruppe 367.
 — -hydroxyd 335.
 — -hyposulfit 346.
 — -monoxyd 335.
 — -monosulfid 348.
 — -nitrat 339.
 — -nitrit 340.
 — -oxydhydrat 336.
 — -phosphate 347.
 — -pyroantimoniat 347.
 — -silicat 348.
 — -stannat 277.
 — -sulfat 341, 346.
 — -sulfhydrat 348.
 — -sulfide 342.
 — -sulfostannat 279.
 — -superoxyd 336.
 — -thiosulfat 344, 346.
 — -wasserstoff 335.
 — -zinnfluorid 277.
 Natronfeldspath 264.
 — -glimmer 264.
 — -hydrat 335.
 — -lauge 336.
 — -salpeter 339.
 — -wasserglas 348.
 Natrihydroxyd 336.
 Natürliches System der Elemente 116 ff.
 Neodym 437.
 Neusilber 353, 396.
 Nickel 395 ff.
 — -blende 398.
 — -carbonyl 395.
 — -chlorür 397.
 — -glanz 395.
 — -oxydul 396.
 — -sesquioxyd 396.
 — -silicid 398.
 — -stahl 385.
 — -sulfat 398.
 — -verbindungen 397.
 Nichtmetalle 10.
 Niob 436.
 Nitramid 78.
 Nitrate 70, 72.
 Nitrilsulfonsäure 195.
 Nitrite 76.
 Nitrose 182.
 Nitrogenium 44.
 — -sulfonsäure 193.

Nitrosylbromid 156.
 — -chlorid 150.
 — -schwefelsäure 193.
 — -silber 80.
 Nitrosulfurylchlorid 194.
 Nitrylchlorid 151.

O.

Oelbildendes Gas s. Aethylen 104.
 Oligoklas 264.
 Olivin 262, 310.
 Opal 259.
 Organische Chemie 10.
 Organogene 10.
 Orthit 444.
 Orthokieselsäure 261.
 Orthoklas 264, 290.
 Orthophosphorsäure 227.
 Osmium 404.
 Osmiumtetroxyd 405.
 Osmose 24, 261, 371.
 Oxalsäure 104.
 Oxydation = Oxydbildung = Verbrennung
 5, 13, 18, 43.
 Oxyhydrate 18.
 Oxygenium 17.
 Ozon 15.

P.

Palladium 407 f.
 — -wasserstoff 407.
 Parkesiren 358.
 Passivität des Eisens 379.
 Pattinsoniren 358.
 Pechblende 432.
 Pentathionsäure 193.
 Periodicität der Valenz 127.
 — — Spectrallinien 329.
 Periodisches System 8, 91, 116 ff.
 Perjodate 163.
 Permanente Gase 57.
 Permanentweiss 466.
 Permanganate 419.
 Perowskit 409.
 Phenakit 308.
 Philippium 129.
 Phosgenas 152.
 Phospham 235.
 Phosphamid 235.
 Phosphaminsäure 235.
 Phosphate 216, 229.
 Phosphin 221.
 Phosphite 226.
 Phosphoniumjodid 222.
 — -verbindungen 222.
 Phosphor 216 ff.
 Phosphor, metallischer 221.
 " octaedrischer 217.
 " Oxyde des, 224.

- Phosphor, rother 220.
 Phosphorbromide 234.
 — -bronze 353.
 — -calcium 460.
 — -chloride 232.
 — -chlorobromid 234.
 — -dijodid 234.
 Phosphorige Säure 226.
 Phosphorit 216, 454.
 Phosphormolybdate 430.
 — -oxychlorid 235.
 — -pentabromid 234.
 — -pentachlorid 233.
 — -pentafluorid 232.
 — -pentasulfid 236.
 — -pentoxyd 226.
 — -säuren 227.
 — -säureanhydrid 226.
 — -salz 480.
 — -salzperle 261.
 — -sulfide 236.
 — -sulfobromid 237.
 — -sulfochlorid 237.
 — -tribromid 234.
 — -trichlorid 232.
 — -tricyanid 235.
 — -trifluorid 232.
 — -trijodid 235.
 — -trioxyd 225.
 — -trisulfid 236.
 — -stickstoffchlorid 235.
 — -wasserstoff, fester 224.
 — " " flüssiger 223.
 — " " gasförmiger 221.
 Photographie 361.
 Physik 2.
 Pinksalz 278.
 Platin 408 f.
 — -basen 411.
 — -chlorid 411.
 — -cyanide 411.
 — -erz 403, 408.
 — -metalle 402.
 — -mohr 409.
 — -oxyde 410.
 — -salmiak 409.
 — -schwamm 409.
 — -schwarz 409.
 — -sulfür 411.
 Pollux 485.
 Polybasit 357.
 Polyhalit 312.
 Polykieselsäuren 262.
 Polythionsäuren 192.
 Porzellan 299.
 — -erde 298.
 — -thon 290.
 Pottasche 474.
 Präparirsalz 277.
 Praseodym 437.
 Praseokobaltchlorid 402.
 Proportionen, multiple 82.
 Prout'sche Hypothese 120.
 Psilomelan 418.
 Puddelprocess 383.
 Purpurekobaltchlorid 402.
 Pyrit 377, 393.
 Pyroantimoniat 248.
 — -arsensäure 242.
 — -borsäure 288.
 — -lusit 413, 415.
 — -morphit 216.
 — -phorisches Eisen 378.
 — -phosphordiaminsäure 236.
 — -phosphorsäure 229.
 — -schwefelsäure 187.
 — -sulfurylchlorid 196.
 Pyrrhosiderit 386.
- Q.
- Qualitative Analyse 173.
 Quantitative Analyse 265.
 Quarz 258.
 Quecksilber 318 ff.
 — -bromide 322.
 — -bromür 321.
 — -chlorid 321.
 — -chlorür 321.
 — -cyanid 322.
 — -jodide 321.
 — -nitrate 322.
 — -oxyd 10, 321.
 — -oxydul 320, 322.
 — -salze 322.
 — -sulfate 323.
 — -sulfid 323.
- R.
- Rasenerz 386.
 Rauchtropas 258.
 Reaction, endothermische 115, 161.
 " exothermische 114, 161.
 Realgar 237.
 Reductionserscheinungen 43.
 Rewdanskite 395.
 Rhodanwasserstoffsäure 106.
 Rhodium 405.
 Röstreactionsarbeit 280.
 Röstreductionsarbeit 280.
 Roheisen 379, 381.
 Rosekobaltchlorid 402.
 Rose'sches Metall 252, 318.
 Rosten des Eisens 378.
 Rothbleierz 280, 422.
 Rotheisenstein 377, 386.
 Rothgiltigerz 357.
 Rothkupfererz 349.
 Rothnickelkies 398.
 Rothspiessglanzerz 250.
 Rubidium 484.

- Rubidiumalaun 297.
 Rubin 290, 293.
 Russ 94.
 Ruthenium 408.
 — -tetroxyd 404.
 Rutil 439.
- S.**
- Säuerlinge 38.
 Säurehydrate 18.
 Säuren 17, 231.
 Säurigkeit der Basen 230.
 Safflor 399.
 Salmiak 61.
 — -geist 61, 477.
 Sal mikrokosmicum = Ammoniumnatrium-
 phosphat 217, 480.
 Salpeter 339, 472.
 — -säure 69 f.
 — -säure, rothe rauchende 73.
 — -säurehydrat 71.
 Salpetrige Säure 75.
 Salpetrigsäureanhydrid 76.
 Salzbildner 138.
 Salze 17.
 „ neutrale, saure, basische 231.
 „ Umsetzungen derselben 482.
 Salzsäure 139, 142.
 Samarium 421.
 Saphir 290, 293.
 Sassolin 287.
 Sauerstoff 10 ff, 145, 282, 464.
 —, flüssiger 12.
 — -gruppe 204.
 — -säuren 17.
 Scandium 445.
 Scheelbleispath 431.
 Scheelit 431.
 Scheidewasser s. Salpetersäure.
 Scherbenkobalt 237.
 Schiesspulver 473.
 Schlacke 382.
 Schlippe'sches Salz 250.
 Schmelzpunkt 33.
 Schmelzpunkt der Elemente 124.
 Schmiedeeisen 380 f.
 Schriftez 363.
 Schwarzgültigerz 357.
 Schwarzkupfer 350.
 Schwefel 166 ff.
 „ monocliner 169.
 „ Oxyde des 174.
 „ plastischer 170.
 „ rhombischer 168.
 Schwefelammonium 480.
 — -antimon 244.
 — -arsen 243.
 — -blei 284.
 — -blumen 168.
 — -bor 289.
 Schwefeldichlorid 198.
 — -dioxyd 171, 174 f.
 — -eisen 393.
 — -heptoxyd 188.
 — -kies 377, 393.
 — -kohlenstoff 196.
 — -kohlenstoff 196.
 — -leber 476.
 — -magnesium 313.
 — -metalle s. d. betr. Metalle.
 — -milch 170.
 — -monochlorid 198.
 — -phosphor 236.
 — -säureanhydrid 73.
 — -quecksilber 323.
 — -säure 179.
 — -säureanhydrid 186.
 — -säure, Constitution 189.
 — -säure, englische 179.
 — -säurehydrate 184.
 — -säure, rauchende 188.
 — -sesquioxid 190.
 — -silber 362.
 — -silicium 269.
 — -stickstoff 193.
 — -tetrachlorid 198.
 — -trioxyd 186.
 — -wasserstoff 171 ff.
 — -zink 317.
 Schweflige Säure 178.
 Schwefligsäureanhydrid 174.
 Schweisseisen 380 f.
 Schweisstahl 380 f.
 Schwerspath 167.
 Selen 199 ff.
 Selenate 202.
 Selenige Säure 201.
 Selendioxyd 201.
 — -monochlorid 201.
 — -säure 202.
 — -tetrachlorid 201.
 — -wasserstoff 201.
 Sellaït 311.
 Senarmontit 245, 246.
 Serpentin 310.
 Sicherheitslampe von Davy 112.
 Siedepunkt 33.
 Siedepunktserhöhung 372.
 Silber 357 ff.
 — -bromid 360.
 — -carbonat 362.
 — -chlorid 360.
 — -chlorit 147.
 — -cyanid 361.
 — -glanz 357, 362.
 — -jodid 360.
 — -münzen 359.
 — -nitrat 362.
 — -nitrit 362.
 — -oxyde 359.
 — -phosphat 362.

Sylvin 470.
 Sympathetische Tinte 400.
 Synthese, chemische 7.

T.

Talk 310.
 — -erde 311.
 — -spath 313.
 Tantal 438.
 Tellur 202 ff.
 — -dichlorid 203.
 — -dioxyd 203.
 Telluride 203.
 Tellurige Säure 204.
 Tellurmonoxyd 203.
 — -säure 204.
 — -tetrachlorid 203.
 — -trioxyd 204.
 — -wasserstoff 203.
 Tension der Dämpfe 35.
 Terbium 129, 444.
 Terracotta 299.
 Tetrathionsäure 193.
 Thallium 304 ff.
 — -chlorür 306.
 — -glas 307.
 — -oxydulhydrat 305.
 — -sulfide 307.
 Thalliverbindungen 305 f.
 Thallosulfat 306.
 Thalloverbindungen 306.
 Thénard's Blau 401.
 Theorie, dualistische 123.
 — , der Lösungen 368.
 Thermen 37.
 Thermochemie 38.
 Thio = Sulfo.
 Thioantimoniate 250.
 — -antimonite 250.
 — -arseniate 244.
 — -arsenite 244.
 — -carbonate 197.
 — -carbonylchlorid 199.
 Thionylchlorid 195.
 Thiophosgen 199.
 — -phosphate 236.
 — -schwefelsäure 191.
 — -stannate 279.
 — -sulfate 191.
 Thon 263, 265, 298.
 Thonerde 292.
 — -hydrate 293.
 — -silicate 298.
 Thorit 443.
 Thorium 443.
 Thulium 129.
 Tinkal 288, 348.
 Titan 439.
 — -dioxyd 439.
 — -eisen 439.

Titangruppe 438.
 Tombak 353.
 Treibarbeit 358.
 Tremolith 310.
 Tridymit 259.
 Trimercuramin 323.
 Trimorphismus 215.
 Trithionsäure 192.
 Tropfstein 448.
 Türkis 298.
 Tungstein 431.
 Turnbulls Blau 391.

U.

Ueber = Super = Hyper.
 Ueberchlorsäure 148.
 Ueberjodsäure 163.
 Ueberkohleensaures Kalium 102.
 Uebermangansäure 416.
 Uebersättigte Lösungen 346.
 Ueberschwefelsäure 188.
 Ultramarin 299.
 Umsetzungen der Salze 482.
 Unter = sub = Hypo.
 Unterbromige Säure 156.
 Unterchlorige Säure 144.
 Unterchlorigsäureanhydrid 143.
 Unterphosphorige Säure 225.
 Unterphosphorsäure 230.
 Untersalpetersäure 75.
 Untersalpetrige Säure 80.
 Unterschweiflige Säure 191.
 Uran 432 f.
 Urancarbid 434.
 Uranglas 434.
 Uranoxyde 433.
 Uranpecherz 432, 433.

V.

Vacuumexsiccator 185.
 Valenz 116 f.
 Vanadin 435.
 Vanadgruppe 435.
 Varec 157.
 Verbindungen, atomistische 119.
 — constante 82.
 — endothermische 115, 151.
 — exothermische 114.
 — moleculare 119.
 — ungesättigte 118.
 Verbrennungsprocess 5, 13.
 Verbrennungspunkt 112.
 Verbrennungstemperatur 110.
 Verbrennungswärme 110.
 Verflüssigung der Gase 57 f.
 Vergoldung 364.
 Vermillon 323.
 Vernickelung 396.
 Versilberung 359.

Verwandtschaft, chemische 481.
 Vitriolöl s. Schwefelsäure 179.
 Vivianit 216, 392.
 Volumetrische Analyse 337.
 Volumgesetz von Gay-Lussac 85.

W.

Wärmeabsorption 369.
 Wärmecapazität 38.
 Wärmeeinheit 38.
 Wärme, latente 39.
 Wasser 24 ff.
 — -Analyse 26.
 — -Bildungswärme 39.
 — -Elektrolyse des 26.
 — -Gewichtszusammensetzung 30.
 Wasser, natürl. Vorkommen 35 ff.
 „ physikal. Eigenschaften 31.
 „ Reinigung 36.
 „ Synthese 28.
 „ Volumzusammensetzung 29.
 Wasserdampf 33.
 Wassergas 96.
 Wasserglas 348, 375.
 Wasserstoff 19 ff, 407.
 Wasserstoffmonoxyd 24.
 Wasserstoffpersulfid 173.
 Wasserstoffsperoxyd 41.
 Wawellit 216, 298.
 Weissbleierz 280, 284.
 Weissnickelkies 398.
 Weldonprocess 135, 415.
 Werkblei 357.
 Werthigkeit 116 ff., 127.
 Willemit 314.
 Wismuth 250 ff.
 — -arseniat 254.
 — -glanz 254.
 — -gold 363.
 — -orthophosphat 254.
 — -oxychlorid 253.
 — -oxydhydrat 252.
 — -pentoxyd 252.
 — -sulfid 254.
 — -tetroxyd 253.
 — -tribromid 253.
 — -trichlorid 253.
 — -trifluorid 253.
 — -trijodid 253.
 — -trinitrat 254.
 — -trioxyd 252.
 — -trisulfat 254.
 Witherit 463.
 Wolfram 431 f.
 Wolframbronze 432.

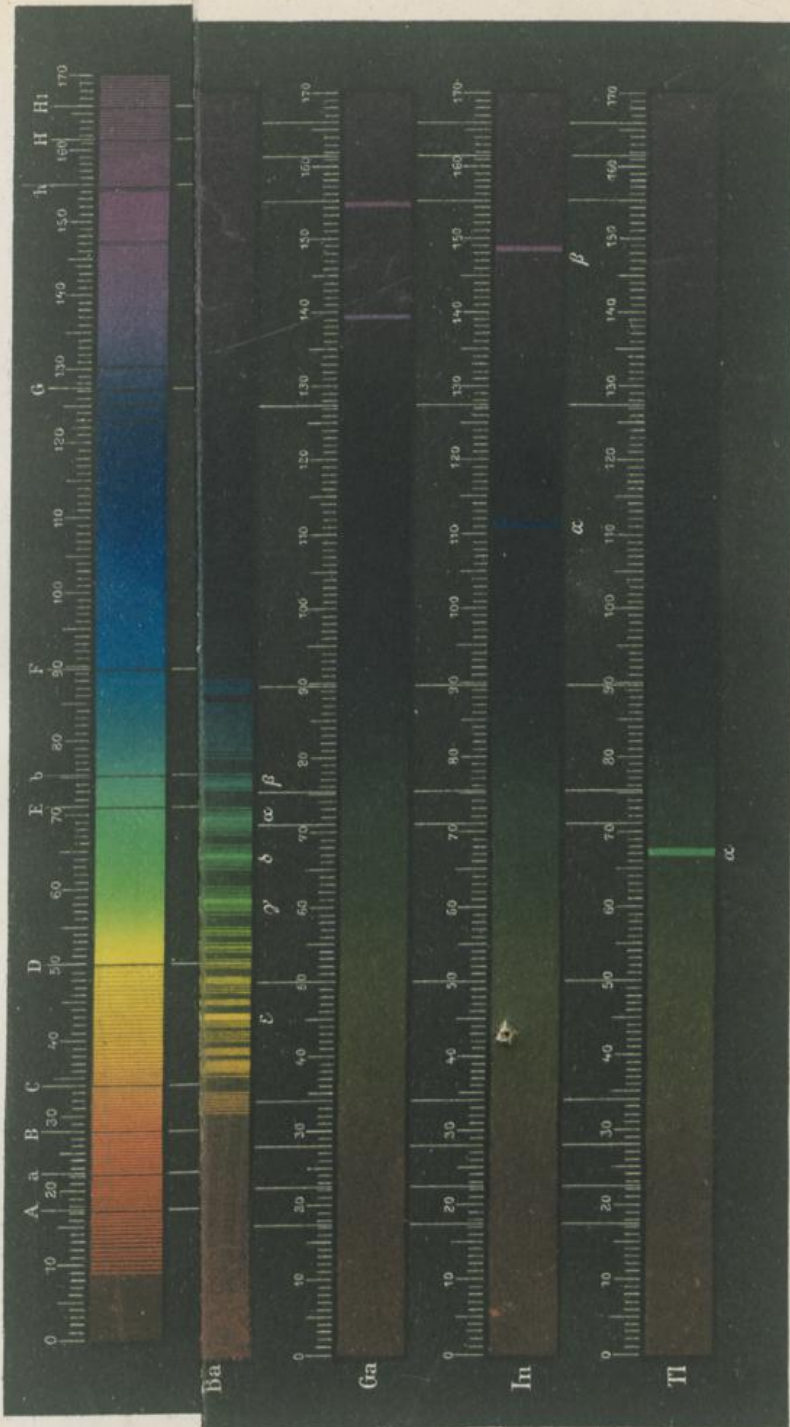
Wolframsäure 431.
 Wolframstahl 385, 431.
 Wollastonit 262, 456.
 Wood'sches Metall 252, 317.
 Wurtzit 317.

Y.

Ytterbium 446.
 Yttrium 445.

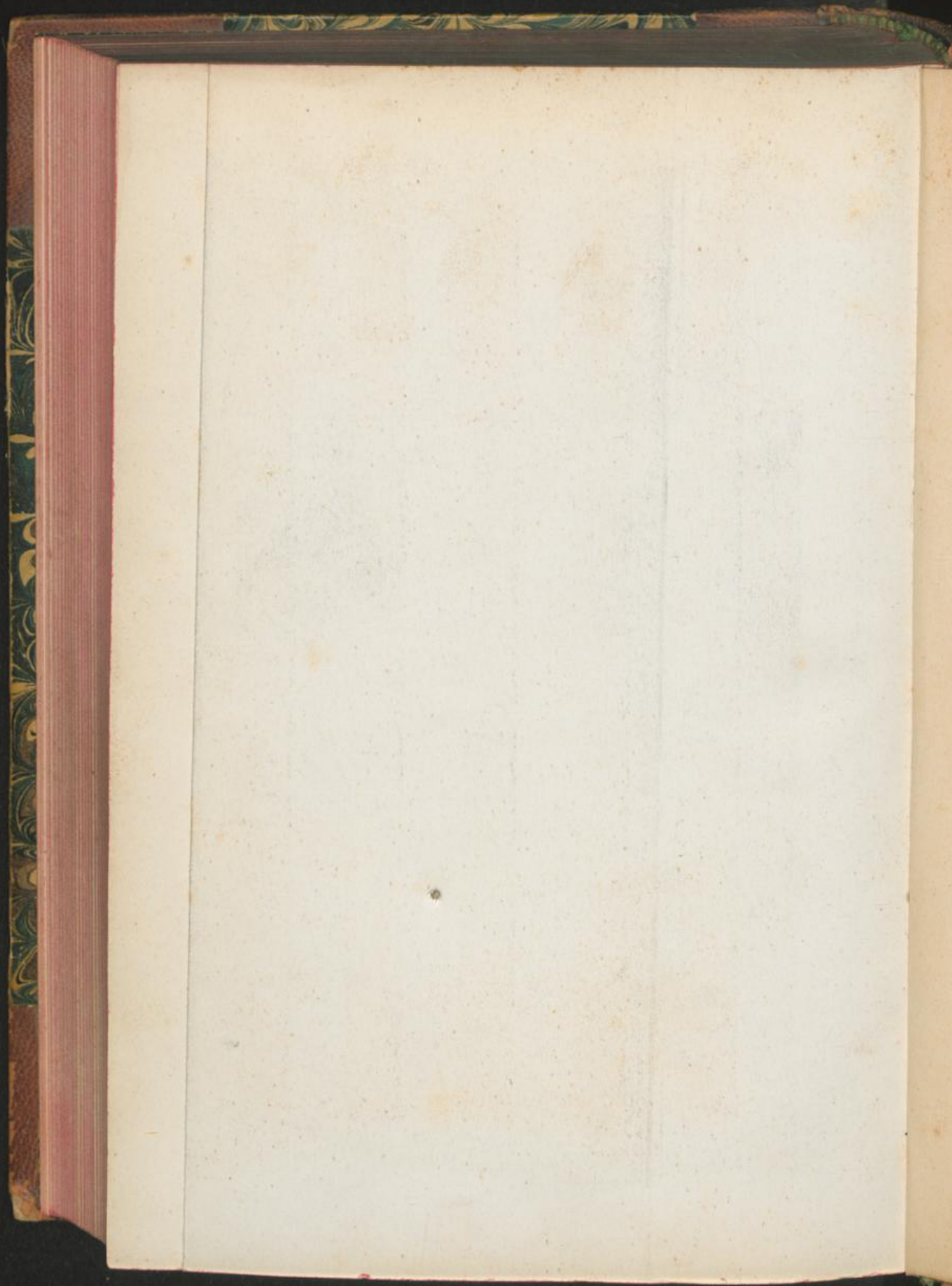
Z.

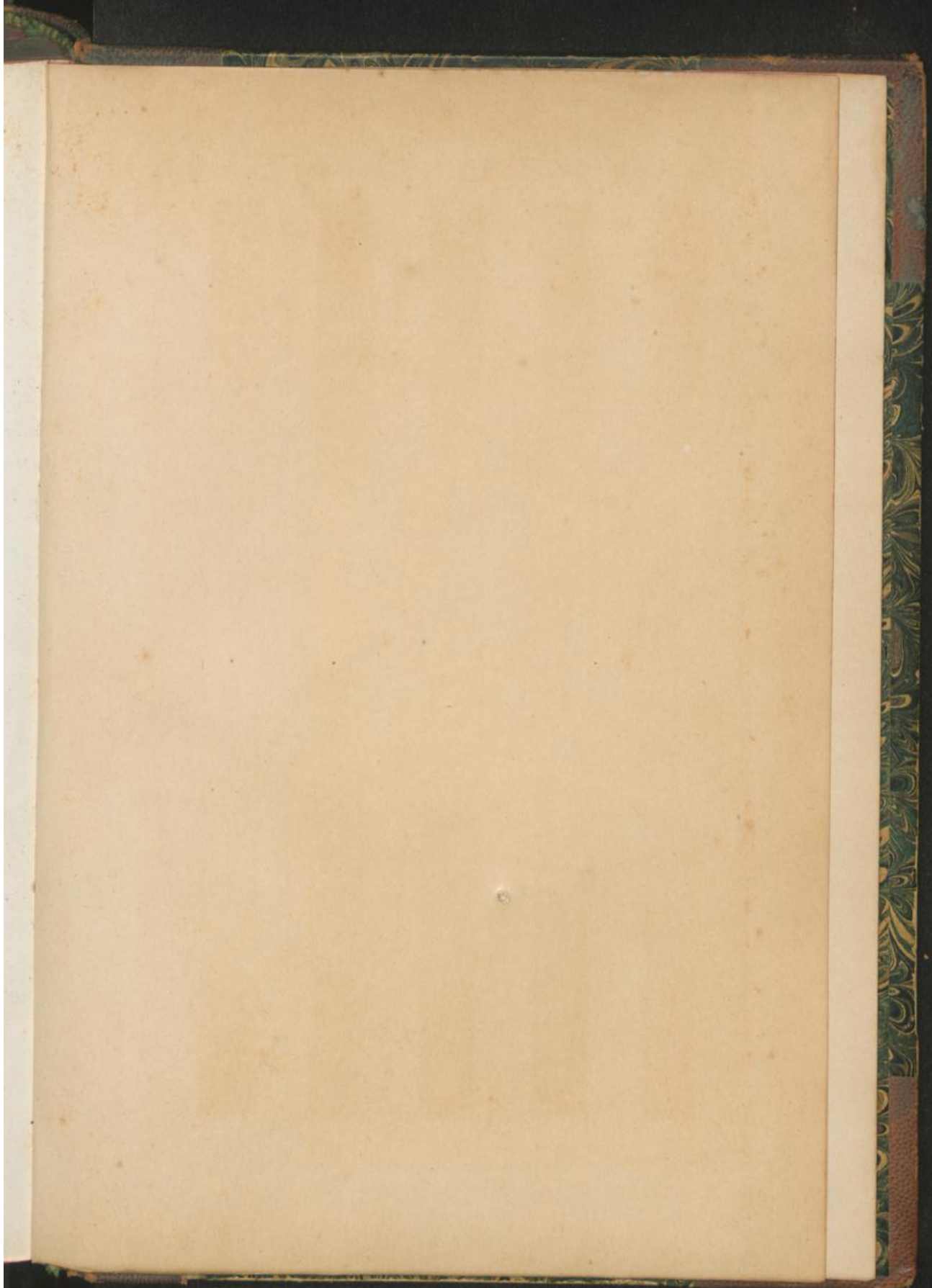
Zeolithe 263.
 Ziegel 299.
 Zink 314 ff.
 — -blende 166, 314, 317.
 — -blüthe 317.
 — -carbonat 316.
 — -chlorid 316.
 — -oxyd 315.
 — -spath 314, 316.
 — -staub 314.
 — -sulfat 316.
 — -sulfid 317.
 — -vitriol 316.
 — -weiss 315.
 Zinn 274 ff.
 — -bromür 278.
 — -chlorid 278.
 — -chlorür 276, 277.
 — -chlorwasserstoff 278.
 — -dioxyd 276.
 — -disulfid 279.
 — -fluoride 277.
 — -fluorür 277.
 — -jodür 278.
 Zinnober 166, 318, 323.
 Zinnoxid 279.
 — -oxydhydrat 276.
 — -oxydul 275.
 — -salz 277.
 — -säure 276.
 — -säureanhydrid 276.
 — -selenür 279.
 — -stein 274, 276.
 — -sulfür 279.
 — -tellurür 279.
 — -tetrabromid 278.
 — -tetrachlorid 278.
 — -tetrafluorid 277.
 — -tetrajodid 278.
 Zircon 441.
 Zirconium 441.
 Zündhölzer 221.

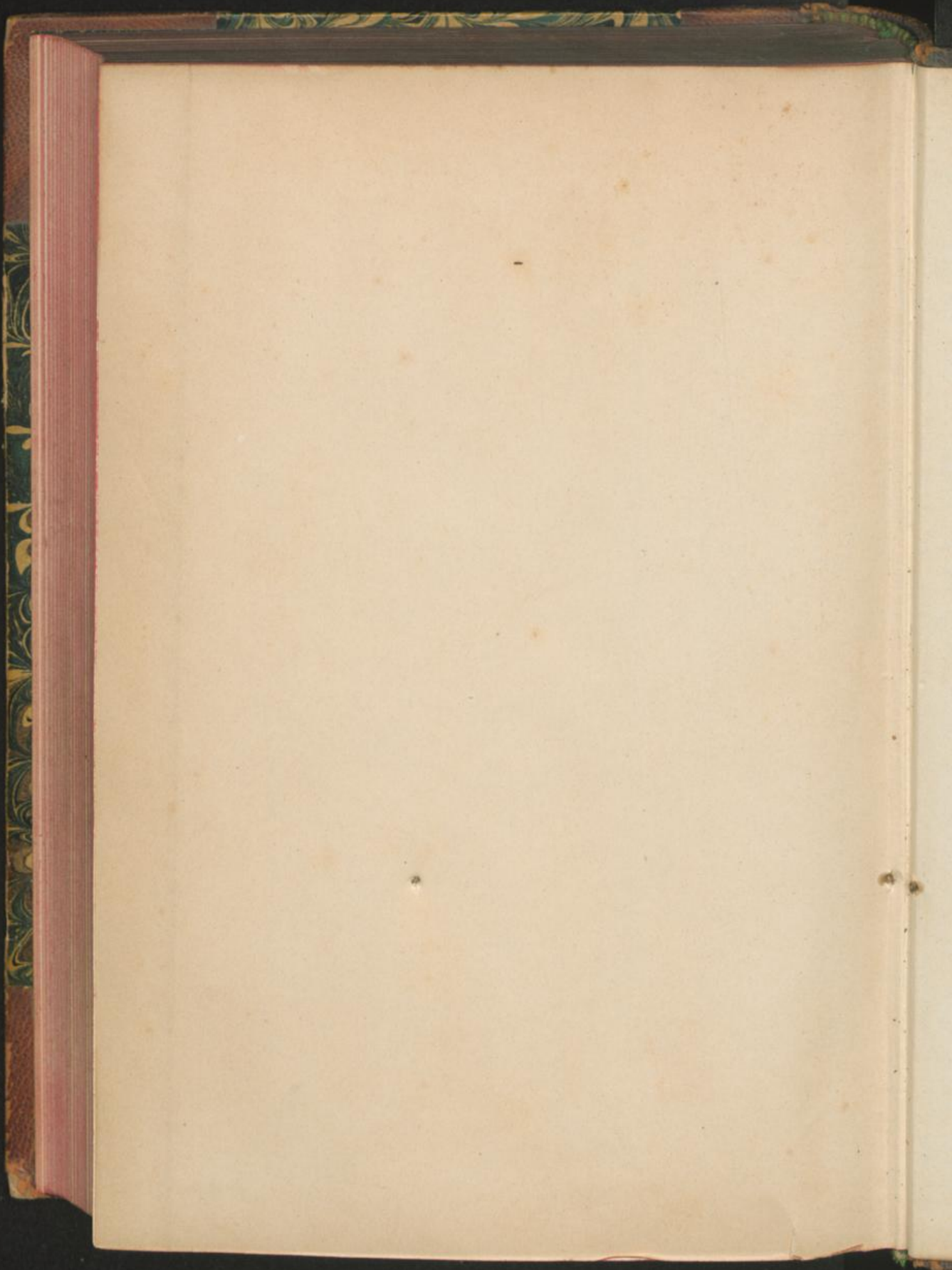


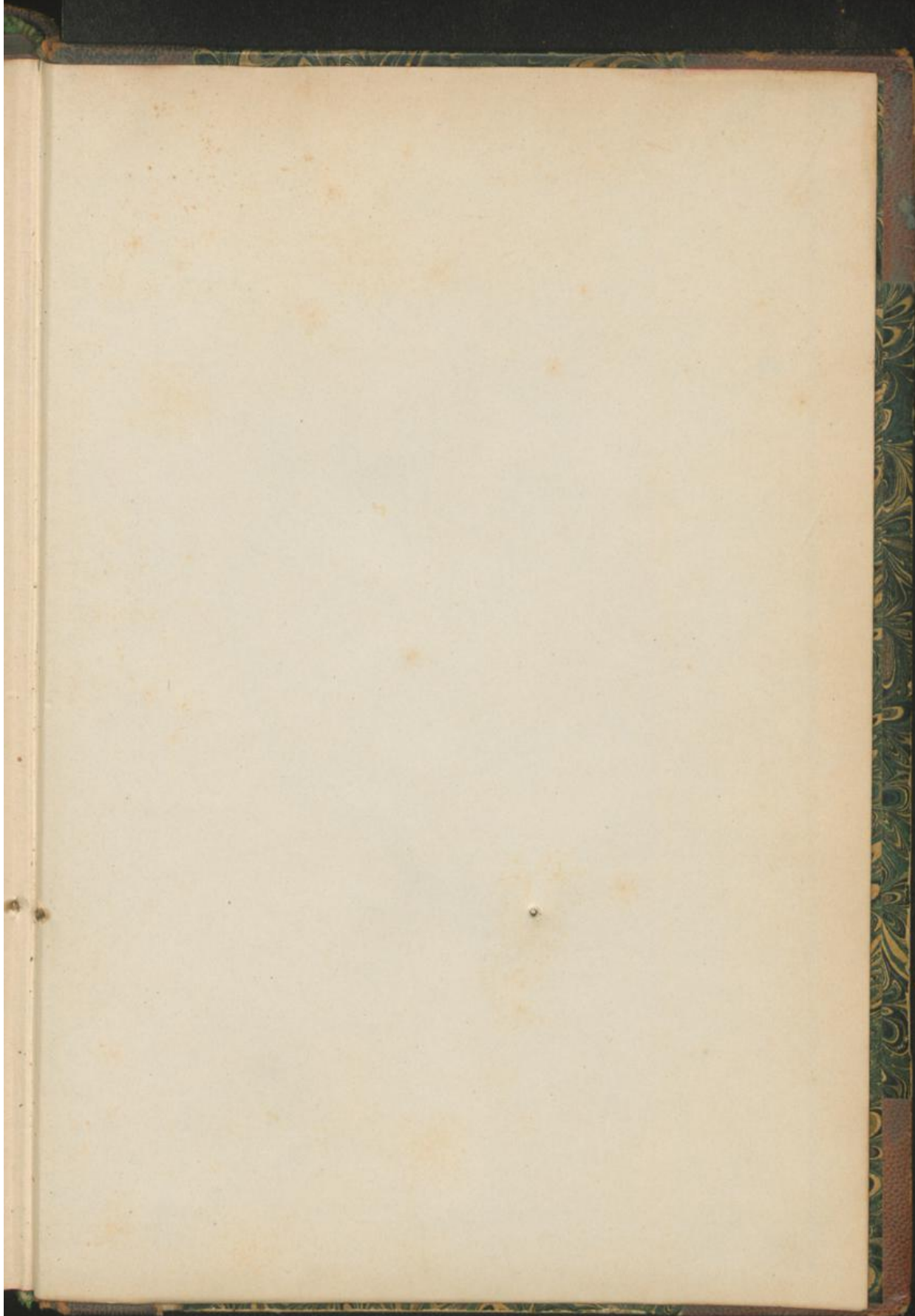
E.Krafft, anorg. Chemie.

Lith. Anst. v. Th. Baumwirth, Wien.

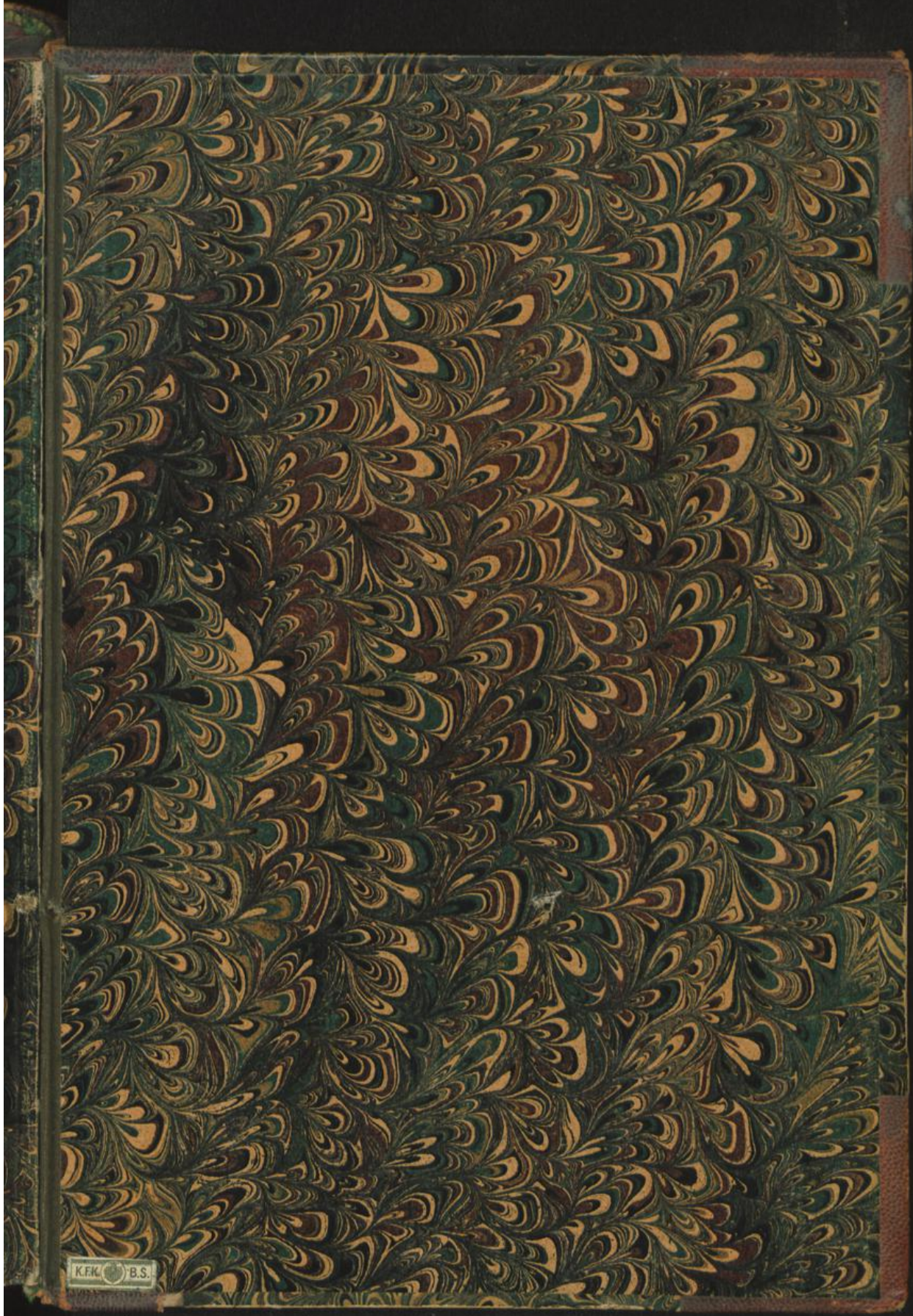












K.F.K. B.S.

